

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Fluorhaltige Copolymere, deren Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft fluorhaltige Copolymere, gegebenenfalls wässrige Zusammensetzungen, die derartige Copolymere enthalten, Verfahren zur Herstellung derartiger Copolymerer sowie die Verwendung solcher Copolymeren und Zusammensetzungen zur Oberflächenbehandlung beispielsweise zur Behandlung harter Oberflächen oder zur Behandlung von Textilien.

Fluorhaltige Polymere zeichnen sich durch ihre öl- und wasserabweisenden Eigenschaften, ihre hohe thermische Belastbarkeit und ihre Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen aus. So werden Oberflächen häufig mit fluorhaltigen Polymeren überzogen, wenn sie möglichst günstige Eigenschaften im Hinblick auf Anschmutzung zeigen sollen bzw. die Entfernung von Schmutz von derart beschichteten Oberflächen möglichst leicht vonstatten gehen soll.

Als problematisch gilt bis heute beim Einsatz von fluorhaltigen Polymeren zur Beschichtung von Oberflächen die Tatsache, dass fluorhaltige Polymere in der Regel nur wenig wasserlöslich sind und statt dessen in halogenierten leicht flüchtigen Lösungsmittel oder anderen organischen Lösungsmitteln gelöst und aus solchen aufgetragen werden müssen. Dadurch wird der Auftrag der Polymeren auf Oberflächen jedoch in vielen Situationen erschwert, da die Verarbeitung halogenierter, leicht flüchtiger Lösemittel aus ökonomischen und ökologischen Gründen oft nicht erwünscht ist.

Auch gesundheitliche Gründe sprechen oft gegen den Einsatz derartiger halogenerter Lösungsmittel. Enthalten die Lösungsmittel halogenierte leicht flüchtige Substanzen, können sie durch Einatmen in die Lunge gelangen und diese schädigen. Außerdem ist bekannt, dass auch der direkte Hautkontakt mit organischen Lösungsmitteln oder Textilien, die mit organischen Lösungsmitteln enthaltenden Beschichtungsmitteln behandelt wurden, zu Hautreizungen und Allergien führen kann. Insbesondere wenn Textilien mit derartigen

Problematisch wirkt sich bei den beschriebenen Polymeren aus, dass sie grundsätzlich nur aus organischen Lösemitteln einsetzbar sind.

Um diesem Nachteil zu begegnen, wurden beispielsweise Lösungen vorgeschlagen, die Emulsionen von Fluorpolymeren in Wasser oder wässrigen Lösemitteln einsetzen. Nachteilig wirkt sich bei diesen Lösungen jedoch aus, dass entsprechende Emulsionen oft nur unter Einsatz großer Mengen niedermolekularer Emulgatoren in stabiler Form zugänglich sind. Derartige Polymerlösungen werden beispielsweise in „Grundlagen der Textilveredelung, Handbuch der Technologie, Verfahren und Maschinen“ von M. Peter und H.K. Rouette, 13. überarbeitete Auflage; Deutscher Fachverlag, Frankfurt 1989 (siehe Kapitel 5 und Kapitel 7.3.2) beschrieben. Werden solche Emulsionen jedoch zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt, so sind die erhältlichen Filme aufgrund des hohen Emulgatoranteils in der Regel wenig beständig gegenüber Wasser und zeigen eine vergleichsweise hohe Anschmutzneigung.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung wässriger Emulsionen von Fluorpolymeren wird beispielsweise in der WO 97/11218 genannt. Die Druckschrift nennt Verbindungen, die sich durch Umsetzung eines aus Styrol und Maleinsäureanhydrid erhältlichen Copolymeren mit Fluoralkoholen unter Ringöffnung und partieller Veresterung des Maleinsäureanhydrids erhalten lassen. Die beschriebenen Polymeren lassen sich zwar als wässrige Emulsionen formulieren, weisen jedoch einen unbefriedigenden Gehalt an Fluor auf. Darüber hinaus unterliegt die Variationsmöglichkeit im Hinblick auf das Verhältnis von fluorhaltigen Substituenten zu Carboxylgruppen bei den offenbarten Polymeren einer Beschränkung dahingehend, dass ein über 1:1 hinausgehendes Verhältnis nicht zu erreichen ist. Die in der WO 97/11218 beschriebenen Polymeren sind daher für die Erzeugung anspruchsvoller Beschichtungen in der Regel ungeeignet, da eine Kombination eines hohen Fluoranteils (bis zu deutlich über 50mol% R_F , R_F = fluorhaltige Reste) mit einer ebenso hohen oder höheren Zahl an hydrophilen Carboxyl- oder Carboxylatgruppen in der dort beschriebenen Weise nicht möglich ist. Ein weiterer technischer Nachteil ergibt sich auch daraus, dass die fluorierten Substituenten erst nachträglich (mit den bekannten allgemeinen Nachteilen einer

in der Regel nicht lange Bestand, sondern müssen häufig wieder neu auf die Textilien aufgebracht werden.

Als ebenfalls nachteilig gilt die Eigenschaft vieler Imprägnierungsmittel insbesondere für Oberflächen von Textilien, dass der Wirkstoff nach einer Beschichtung von Textilien in das Gewebe einzieht, und deshalb die Schmutz-Wasser und Öl-abweisende Schicht auf der Geweboberfläche nicht lange erhalten bleibt.

Um die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften eines derart behandelten Gewebes wieder herzustellen, wurde bei Geweben, bei denen die durch eine solche Beschichtung erhaltenen Eigenschaften erwünscht sind, in der Regel in bestimmten zeitlichen Abständen eine Erneuerung der Beschichtung durchgeführt. Dabei wurden jedoch häufig Verbindungen eingesetzt, die insgesamt als umweltschädlich gelten, so dass mit jeder Erneuerung der Beschichtung ökologische Nachteile in Kauf genommen wurden.

Es bestand daher ein Bedürfnis nach Fluorpolymeren, die einen hohen Anteil an Fluor aufweisen und in halogenierten Lösemitteln, aber auch in polaren Lösemitteln, in wässrigen polaren Lösemitteln oder in Wasser löslich oder zumindest emulgierbar sind. Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Zusammensetzungen, die solche Fluorpolymeren enthalten. Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Fluorpolymeren, deren Wasserlöslichkeit sich nach der Beschichtung einer Oberfläche noch weiter verringern lässt. Darüber hinaus bestand ein Bedürfnis nach einem Verfahren, mit dem sich derartige Fluorpolymere herstellen lassen.

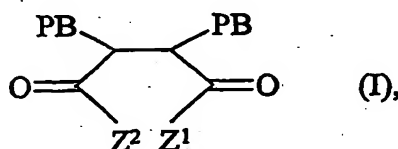
Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Zusammensetzungen oder Dispersionen enthaltend hochfluorierte Copolymere, bei denen gesundheitsschädliche und umweltschädliche Einflüsse durch das Lösungsmittel im wesentlichen ausgeschlossen werden können.

Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich derartige Beschichtungsmittel herstellen lassen.

Es wurde nun gefunden, dass Copolymere, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind, einen hohen Fluoranteil aufweisen können, eine genaue Steuerung der Löslichkeit in polaren Lösemitteln oder wässriger Umgebung gewährleisten und als Oberflächenbeschichtung besonders gute wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften zeigen. Weiterhin wurde gefunden, dass sich die Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit derartiger Fluorpolymerer, sofern sie bestimmte Strukturbedingungen erfüllen, durch einen einfachen Behandlungsschritt, beispielsweise nach dem Auftrag als Oberflächenbeschichtung, noch weiter verringern lässt.

Weiterhin wurde gefunden, dass Zusammensetzungen, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind, einen einfachen und ungefährlichen Auftrag von fluorhaltigen Verbindungen gewährleisten und zu Oberflächenbeschichtungen führen, die besonders gute wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften zeigen. Weiterhin wurde gefunden, dass Fluorcopolymere, die eine Stickstoffverbindung aufweisen, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben werden, sich zur Imprägnierung von Textilien, eignen und zu Imprägnierungen mit ausgezeichneten Eigenschaften führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein fluorhaltiges Copolymeres, mindestens enthaltend ein Strukturelement der allgemeinen Formel I



worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, worin die Reste Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander mit O^-M^+ oder $O^-N^+R_4$ stehen, wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1

worin die Reste R^1 bis R^3 für H oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y für R oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel $C(O)OR$, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I oder II im Copolymeren einen mit Fluor substituierten Rest aufweist und mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist, wenn das Copolymere ein Strukturelement der allgemeinen Formel I aufweist in dem Z^1 für O^+M^+ und Z^2 für OR steht, wobei R einen Fluorsubstituenten aufweist und keiner der Reste Z^1 oder Z^2 in einem Strukturelement der allgemeinen Formel I für $X-R^N$ steht oder die Reste Z^1 und Z^2 nicht zusammen für $N-R^N$ stehen.

Unter einem "Copolymeren" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polymeres verstanden, das aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomeren aufgebaut ist. Ein erfindungsgemäßes Copolymeres kann dabei beispielsweise aus bis zu etwa 10 unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sein. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein erfindungsgemäßes Copolymeres aus zwei bis etwa fünf, insbesondere aus zwei, drei oder vier unterschiedlichen Monomeren aufgebaut.

Der Begriff "Polymerrückgrat" (PB) umfasst dabei im Rahmen des vorliegenden Textes auch diejenigen Fälle, in denen ein Strukturelement der allgemeinen Formel I am Kettenende sitzt. In Abhängigkeit vom Start und Abbruch der radikalischen Polymerisation steht in solchen Fällen eine der Variablen "PB" für die am Kettenende befindliche, durch den Starter oder das Quenchemittel oder eine sonstige Abbruchreaktion hervorgerufene Struktureinheit.

Polymere mit einem niedrigeren Anteil an fluorsubstituierten Resten im Polymeren (<43 Gew.-% Reste mit F im Rest) wurden in THF vermessen. Copolymere mit einer dazwischen liegenden Zusammensetzung können beispielsweise bei erhöhter Temperatur in THF vermessen werden.

Als Vergleichsstandard wurden entweder eng verteilte Polystyrol- oder eng verteilte Polyisoprenproben (für freonhaltige Lösungsmittel), eingesetzt, wie man sie durch lebende anionische Polymerisation erhalten kann.

Für die GPC-Messungen in THF wurde ein Aufbau mit einer programmierbaren Waters 590 HPLC-Pumpe, einer Anordnung von vier Waters μ -Styragel Säulen (10^6 , 10^4 , 10^3 , 500 Å) und einem Waters 410 Brechungsindexdetektor (RI) eingesetzt. Der Fluss betrug 1,5 mL/min. Als Kalibrierung wurden engverteilte Polystyrolstandards (PSS) verwendet.

Für die GPC-Messungen in Freon wurde ein Aufbau mit einer programmierbaren Waters 510 HPLC-Pumpe, einer Anordnung von PSS-SDV-XL Säulen (Polymer Standard Services, PSS, Mainz, 2x 8x300mm, 1x 8x50mm, Partikelgröße 5µm), einem Polymer Laboratories PL-ELS-1000 Detektor und einem Waters 486 UV(254nm)-Detektor. Der Fluss betrug 1,0 mL/min. Als Kalibrierung wurden engverteilte Polyisoprenstandards (PSS) verwendet.

Die Polydispersität eines in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegenden Copolymeren beträgt beispielsweise weniger als etwa 10, insbesondere weniger als etwa 7. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Polydispersität eines derartigen Copolymeren weniger als etwa 5, insbesondere weniger als etwa 4. In Ausnahmefällen kann die Polydispersität eines erfindungsgemäßen Copolymeren auch weniger als etwa 2,5, beispielsweise weniger als etwa 2 betragen.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise nur eines der oben genannten Copolymeren enthalten. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch ebenso vorgesehen, dass

mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest Z^1 oder Z^2 für $X'-R''$ steht, wobei X' für O, S oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder Z^1 und Z^2 zusammen für NR stehen oder worin beide Reste Z^1 und Z^2 zusammen für $N-R^N$ stehen, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I auf.

Der Begriff "Polymerrückgrat" umfasst dabei im Rahmen des vorliegenden Textes auch diejenigen Fälle, in denen ein Strukturelement der allgemeinen Formel I am Kettenende sitzt. In Abhängigkeit vom Start und von Abbruch der radikalischen Polymerisation steht in solchen Fällen eine der Variablen PB für die am Kettenende befindliche, durch den Starter oder das Quenchemittel oder eine sonstige Abbruchreaktion hervorgerufene Struktureinheit.

Wenn ein erfindungsgemäßes Copolymeres mehr als ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, so kann es sich bei den zwei oder mehr Strukturelementen der allgemeinen Formel I um identische Strukturelemente, d. h. um Strukturelemente mit identischem chemischen Aufbau oder um unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I handeln. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres 1 bis etwa 7 unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel I, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1 oder 2 oder 3.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren lassen sich grundsätzlich durch beliebige Polymerisationsverfahren herstellen, sofern diese Polymerisationsverfahren zu den gewünschten Polymerstrukturen führen. Im Rahmen einer bevorzugten

Mono- oder Diester der Maleinsäure mit geeigneten monofunktionellen Alkoholen und deren Salze, Mono- oder Diamide der Maleinsäure oder cyclische Monoamide der Maleinsäure (Maleimide) mit Ammoniak oder substituierten Monoaminen. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere Verbindungen der allgemeinen Formel IV eingesetzt, die ein zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren geeignetes Copolymerisationsverhalten zeigen.

Zum Einbau der Strukturelementen gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßen Copolymere geeignet sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel IV, in denen Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander oder zusammen für $X-R''$ stehen, wobei X für O, N oder NH und R'' für H, einen mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest oder Oxyalkylrest mit 4 bis 18 C-Atomen oder einen mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen oder einen mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 12 C-Atomen steht.

Besonders zur Einführung der Strukturelemente gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßen Copolymere geeignet sind Verbindungen der allgemeinen Formel III, wie sie durch die nachfolgenden allgemeinen Strukturformeln VII bis XII,

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres mehr als nur ein Strukturelement der allgemeinen Formel I.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I am gesamten erfindungsgemäßen Copolymeren etwa 1 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 2 bis etwa 50 oder etwa 3 bis etwa 50 mol-%. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I so gewählt, dass mindestens etwa 5 mol-%, vorzugsweise jedoch mehr, beispielsweise mindestens etwa 7 oder mindestens etwa 10 mol-% an Struktureinheiten der allgemeinen Formel I im erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten sind. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Strukturelementen der allgemeinen Formel I beispielsweise etwa 15 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 20 bis etwa 50 mol-% oder etwa 25 bis etwa 50 mol-%. Grundsätzlich sind auch innerhalb dieser Bereiche liegende Gehalte an Strukturelementen der allgemeinen Formel I möglich, beispielsweise etwa 30 bis etwa 42 mol-% oder etwa 35 bis etwa 39 mol-%.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung des Copolymeren so gewählt, dass das Copolymere, gegebenenfalls nach entsprechender Spaltung eines Anhydrids und Neutralisation der freien Säuregruppen aus den Monomerbausteinen, eine ausreichende Zahl an funktionellen Gruppen O^*M^+ oder $O^*N^+R_4$ aufweist. Die Zahl an funktionellen Gruppen O^*M^+ oder $O^*N^+R_4$ sollte dabei so bemessen sein, dass das Copolymere in Wasser oder polaren Lösemitteln, beispielsweise aprotischen polaren Lösemitteln, oder Gemischen aus Wasser und polaren Lösemitteln, vorzugsweise jedoch in Wasser, zumindest ohne Zusatz größerer Mengen niedermolekularer Emulgatoren emulgierbar ist. Vorzugsweise ist ein erfindungsgemäßes Copolymeres unter Zusatz von weniger als etwa 5 Gew.-% oder weniger als etwa 3 Gew.-% oder weniger als etwa 1 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren emulgierbar, oder sogar selbstemulgierbar oder im wesentlichen molekulardispers in einem der oben genannten Lösemittel oder Lösemittelgemische löslich.

verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht, und der verbleibende Rest Z^1 oder Z^2 für $X'-R''$ steht, wobei X' für O, S oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder Z^1 und Z^2 zusammen für NR stehen oder worin beide Reste Z^1 und Z^2 zusammen für $N-R^N$ stehen.

Ein erfindungsgemäßes Copolymeres kann solche Strukturelemente der allgemeinen Formel I zusätzlich zu weiteren Strukturelementen der allgemeinen Formel I, beispielsweise den bereits weiter oben genannten Strukturelementen der allgemeinen Formel I aufweisen. Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass ein erfindungsgemäßes Copolymeres die letztgenannten Strukturelemente der allgemeinen Formel I als einzige Strukturelemente der allgemeinen Formel I aufweist.

Copolymere mit den letztgenannten Strukturelementen der allgemeinen Formel I eignen sich besonders für die Oberflächenbehandlung von Geweben, Vliesen oder Textilien.

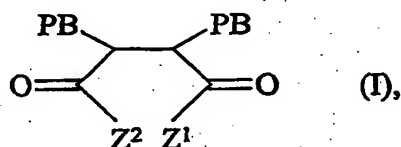
Zur Einführung der letztgenannten Strukturelemente gemäß der allgemeinen Formel I in die erfindungsgemäßen Copolymere sind grundsätzlich Verbindungen der allgemeinen Formel III geeignet, worin Z^1 und Z^2 zusätzlich zu den oben genannten Bedeutungen noch gemeinsam für O stehen können. In diesem Fall weist ein erfindungsgemäßes Copolymeres beispielsweise Strukturelemente der allgemeinen Formel I auf, in denen mindestens Z^1 oder mindestens Z^2 für $X-R^N$ steht oder beide Reste Z^1 und Z^2 zusammen für $N-R^N$ stehen und Strukturelemente der allgemeinen Formel I, in denen beide Reste Z^1 und Z^2 zusammen für O stehen. Grundsätzlich handelt es sich bei den oben genannten

Geeignete Aminogruppen sind beispielsweise Aminogruppen des allgemeinen Aufbaus -NH(Alk) oder -N(Alk)_2 , worin Alk für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform trägt ein erfindungsgemäßes Copolymeres einen Rest R^{N} mit einer N,N-Dialkylaminofunktion, insbesondere einer N,N-Dimethylaminofunktion. Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Rest R^{N} ein linearer Alkylrest mit 2 bis etwa 8, insbesondere 2, 3, 4 oder 5 C-Atomen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes fluorhaltiges Copolymeres

a) ein Strukturelement der allgemeinen Formel I



worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, mindestens Z^1 oder mindestens Z^2 für X-R^{N} steht, wobei X für O, S oder NR' , R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, R^{N} für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest Z^1 oder Z^2 für $\text{X'-R}''$ steht, wobei X' für O, S oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder

gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Cycloyalkylrest oder Arylrest mit 6-24 C-Atomen, einen Rest der allgemeinen Formel $C(O)OR$, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkarylrest mit 7 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht, oder zwei oder mehr gleiche oder unterschiedliche Strukturelemente der allgemeinen Formel II und wobei, wenn kein Strukturelement der allgemeinen Formel I einen Fluorsubstituenten aufweist, mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II einen Fluorsubstituenten aufweist.

Ein erfindungsgemäßes Copolymeres kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise nur ein Strukturelement des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I tragen, wobei die Bezeichnung „Typ“ sich auf die chemische Konstitution des Strukturelements bezieht. Es ist jedoch ebenso möglich, dass ein erfindungsgemäßes Copolymeres zwei oder mehr unterschiedliche Typen an Strukturelementen des unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I trägt, beispielsweise 3, 4 oder 5. Vorzugsweise weist in erfindungsgemäßes Copolymeres im Rahmen der vorliegenden Erfindung nur 1 oder 2 Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I auf.

Der Anteil an Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I am erfindungsgemäßen Copolymeren, bezogen auf die Zahl der am Copolymeren beteiligten Monomeren, beträgt Beispielsweise etwa 1 bis etwa 50 mol-%, insbesondere etwa 2 bis etwa 50 oder etwa 3 bis etwa 50 mol-%. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Anteil an Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I so gewählt, dass mindestens etwa 5 mol-%, vorzugsweise jedoch mehr, beispielsweise mindestens etwa 7 oder mindestens etwa 10 mol-% an Struktureinheiten des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I im erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten sind. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Strukturelementen des oben unter a) bezeichneten Typs der

Zur Einführung der Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I in die entsprechenden Maleinsäureanhydrid-Einheiten aufweisenden Copolymere geeignet sind beispielsweise N,N-Dimethylaminoethanol, N,N-Dimethylethyldiamin, Ethyldiamin, N,N-Diethylaminoethanol, 3-Dimethylamino-1-propylamin oder N,N-Diethylethyldiamin.

Geeignete Reaktionen und Reagenzien zur Einführung der weiteren Strukturelemente des oben unter a) beschriebenen Typs der allgemeinen Formel I sind dem Fachmann bekannt und können beispielsweise analog dem hier beschriebenen Muster in die Copolymeren eingeführt werden.

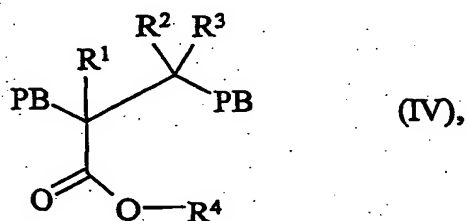
Ein erfindungsgemäßes Copolymeres kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs enthalten. Im Rahmen einer solchen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung des Copolymeren so gewählt, dass der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel I zu einem Anteil von etwa 40 bis etwa 100 % Strukturelemente des unter a) bezeichneten Typs der allgemeinen Formel I enthält, beispielsweise zu einem Anteil von etwa 60 bis etwa 95 % und noch mehr bevorzugt zu einem Anteil von etwa 80 bis etwa 90 %. Es ist jedoch erfindungsgemäß ebenso vorgesehen, dass ein erfindungsgemäßes Copolymeres keine Strukturelemente des oben unter a) bezeichneten Typs enthält.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Copolymeren so gewählt, dass das Copolymer, gegebenenfalls nach entsprechender Spaltung eines Anhydrids und Neutralisation der freien Säuregruppen aus den Monomerbausteinen, eine ausreichende Zahl an funktionellen Gruppen O^-M^+ oder $O^-N^+R_4$ aufweist. Die Zahl an funktionellen Gruppen O^-M^+ oder $O^-N^+R_4$ sollte dabei so bemessen sein, dass das Copolymer in Wasser oder polaren Lösemitteln, beispielsweise aprotischen polaren Lösemitteln, oder Gemischen aus Wasser und polaren Lösemitteln, vorzugsweise jedoch in Wasser oder im oben beschriebenen Lösemittelgemisch aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren Alkohol zumindest ohne

oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Alkoxyalkarylrest steht.

Vorzugsweise steht der Rest R^1 im Rahmen der vorliegenden Erfindung für H oder CH_3 und die Reste R^2 und R^3 für H.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres dabei mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel IV



worin PB, R^1 , R^2 , R^3 die oben genannte Bedeutung aufweisen und R^4 für R, insbesondere für die im Rahmen der Beschreibung als fluorsubstituiert bezeichneten Reste R'' steht.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßes Copolymeres mehr als nur ein Strukturelement der allgemeinen Formel II. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Strukturelementen der allgemeinen Formel II am gesamten erfindungsgemäßen Copolymeren etwa 50 bis etwa 99 mol-%, insbesondere etwa 50 bis etwa 95 oder etwa 55 bis etwa 85 mol-%. Geeignet sind beispielsweise Copolymere, deren Gehalt an Strukturelementen der allgemeinen Formel II etwa 98 bis etwa 52 mol-% oder etwa 95 bis etwa 55 mol-% oder etwa 90 bis etwa 60 mol-% beträgt.

Ein Strukturelement der allgemeinen Formel I wird, wie bereits oben erläutert, vorzugsweise durch radikalische Copolymerisation in das erfindungsgemäße Copolymere eingeführt. Beispielsweise wird ein Strukturelement der allgemeinen II durch Copolymerisation einer Verbindung der allgemeinen Formel V

erfindungsgemäß ebenso möglich und vorgesehen, dass ein erfindungsgemäßes Copolymeres Strukturelementen der allgemeinen Formel II trägt, die Fluorsubstituenten aufweist. In diesem Fall werden zum einfügen derartige Strukturelement der allgemeinen Formel II Verbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt, die ihrerseits Fluorsubstituenten tragen. Es können dabei ausschließlich Verbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt werden, die solche Fluorsubstituenten tragen. Es ist jedoch ebenfalls möglich Gemische aus zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel V einzusetzen, wobei nicht alle Verbindungen der allgemeinen Formel V einen Fluorsubstituenten tragen. Auf diese Weise ist eine genaue Steuerung des Fluorgehalts sowie der Glas- und Schmelzübergänge und damit auch der Löslichkeit und der Oberflächenaktivität der erfindungsgemäßen Copolymeren möglich.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Verbindungen der allgemeinen Formel V fluorsubstituierte Ester der Acrylsäure oder fluorsubstituierte Ester der Methacrylsäure oder fluorsubstituierte Styrole eingesetzt. Besonders geeignet sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen der allgemeinen Formeln XIII bis XV

der fluorsubstituierten Reste R^5 entsprechende Reste R^5 ohne Fluorsubstituenten eingesetzt werden. Geeignete Reste R^5 sind beispielsweise die in den oben genannten Formeln aufgeführten Reste R^5 , bei denen Fluor jeweils durch H ersetzt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Copolymere weisen beispielsweise Strukturelemente der allgemeinen Formel I auf, die von Verbindungen der allgemeinen Formel VII, VIII oder IX abgeleitet sind. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße Copolymere Strukturelemente auf, die von einer Verbindung der allgemeinen Formel VIII abgeleitet sind.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Copolymeres zusätzlich zu einem der obengenannten Strukturelemente ein Strukturelement der allgemeinen Formel II auf, das von einer Verbindung der allgemeinen Formel XIII abgeleitet ist und einen mit Fluor substituierten Rest R^4 aufweist.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist ein erfindungsgemäßes Copolymeres Strukturelemente der allgemeinen Formel I auf, die von Verbindungen der allgemeinen Formel VIII und XI abgeleitet sind, wobei der Rest R^5 Fluorsubstituenten aufweist. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Kombination mit diesen Strukturelementen Strukturelemente der allgemeinen Formel II eingesetzt, die sich von einer Verbindung der allgemeinen Formel XIII, XIV oder XV, insbesondere XIII oder XV, ableiten.

Um die Eingangs genannten Nachteile im Hinblick auf zu niedrigen Fluorgehalt und mangelnde Beeinflussung der Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Copolymere zu vermeiden muss ein erfindungsgemäßes Copolymeres mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel II mit einem Fluorsubstituenten aufweisen, wenn das Copolymer ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem Z^1 für OH und Z^2 für OR steht, wobei R einen

umgewandelt werden, wobei R^4 die oben genannte Bedeutung aufweist und die allgemeine Formel XVI den Spezialfall $R^4 = H$ darstellt. Die allgemeinen Formel XVI und XVII bilden dabei Strukturelemente der allgemeinen Formel I ab, wobei die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für NR stehen. Diese Strukturelemente leisten jedoch keinen Beitrag mehr zur Löslichkeit oder Emulgierbarkeit des erfindungsgemäßen Copolymeren in Wasser, wässrigen Lösemitteln oder polaren organischen Lösemitteln, wodurch die Empfindlichkeit einer aus einem solchen Copolymeren bestehenden oder ein solches Copolymeres enthaltenden Oberflächenbeschichtung gegenüber den genannten Lösemitteln drastisch verringert wird.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren weisen, sofern sie beispielsweise über funktionelle Gruppen O^-M^+ oder $O^-N^+R_4$ verfügen, eine gute Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser oder wässrigen Lösemitteln auf. So lassen sich beispielsweise mindestens etwa 0,1 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Copolymeren, vorzugsweise jedoch mehr als 0,1 Gew.-%, beispielsweise mindestens etwa 0,5 Gew.-% oder mindestens etwa 1 Gew.-% unter Zusatz von weniger als 5 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren, vorzugsweise unter Zusatz von weniger als 3 oder weniger als 1 Gew.-% niedermolekularer Emulgatoren und besonders bevorzugt ohne niedermolekularer Emulgatoren in Wasser oder wässrigen Lösemitteln derartige Emulgierung, dass eine solche Emulsionen über einen Zeitraum von mehr als 24 Stunden, vorzugsweise mehr als 48 Stunden und vorzugsweise mehr als eine Woche stabil bleibt.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können daher beispielsweise ohne Zusatz eines niedermolekularen Emulgators in Wasser gelöst oder emulgiert werden. Mit binären Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und einem Fluor-substituiertem Methacrylat (>40 mol-% MSA) lassen sich stabile wässrige Emulsionen mit einem Feststoffanteil von 50% herstellen.

Niedermolekulare Emulgatoren können als weiteres Hilfsmittel eingesetzt werden. Sie verbessern gegebenenfalls die Filmbildung (gleichmäßig dicke und homogene

Copolymere erhalten lassen. So kann ein erfindungsgemäßes Copolymeres beispielsweise Strukturelemente enthalten, wie sie sich aus dem Einbau von nicht fluorierten Styrolen, Acrylaten, Methacrylaten, α -Olefinen und dergleichen erhalten lassen.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil derartiger Strukturelemente in einem erfindungsgemäßen Copolymeren bis zu etwa 50 % (bezogen auf die Gesamtzahl an Strukturelementen im Copolymeren), beispielsweise bis zu etwa 20 oder bis zu etwa 10 %.

Besonders zum Einbau weiterer Strukturelemente der oben genannten Art geeignete weitere Comonomere sind beispielsweise Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, n-Pentylmethacrylat, iso-Pentylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, iso-Hexylmethacrylat, n-Heptylmethacrylat, iso-Heptylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, iso-Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, Caprolacton-2-(methacryloyloxy)ethylester, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Ethylenglykolmethylethermethacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(Diethylamino)ethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, iso-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, iso-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, iso-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, iso-Octylacrylat, Laurylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 3,5,5-Trimethylhexylacrylat, iso-Decylacrylat, Octadecylacrylat, Isobornylacrylat, Vinylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Ethylenglykolmethyletheracrylat, Di(ethylenglykol)ethyletheracrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(Dipropylamin)propylmethacrylat, Di(ethylenglycol)-2-ethylhexyletheracrylat, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, Stearylacrylat, Acrylnitril, Acrylamid, Styrol, α -Methylstyrol, trans- β -Methylstyrol, 2-Methyl-1-phenyl-1-propen, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, α -2-Dimethylstyrol, 4-tert-Butylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 2,5-

gewünschten Polymeren führt. So ist es beispielsweise möglich, die erfindungsgemäßen Copolymeren durch einfache Umsetzung der an der Polymerreaktion beteiligten Monomeren in einem Reaktionsgefäß derart herzustellen, dass die Monomeren bereits zu Beginn der Polymerisation im Reaktionsgefäß in einer Zusammensetzung vorliegen, wie sie der für das Copolymere geplanten Zusammensetzung entspricht.

Diese Vorgehensweise führt insbesondere dann zu den erfindungsgemäßen Polymeren, wenn die Copolymerisationsparameter der beteiligten Monomeren so aufeinander abgestimmt sind, dass die entstehenden Polymeren eine im wesentlichen identische Zusammensetzungen aufweisen. Diese Vorgehensweise führt beispielsweise dann zum Erfolg, wenn eine der beteiligten Monomerkomponenten Styrol ist und die andere beteiligte Monomerkomponente Maleinsäureanhydrid ist.

In bestimmten Fällen sollte jedoch zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren eine andere Vorgehensweise gewählt werden. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn die an der Polymerisation beteiligten Monomeren aufgrund ihrer Copolymerisationsparameter eher zur Bildung von Homopolymeren neigen und im Rahmen der Copolymerisation im wesentlichen keine Copolymeren entstehen. So lassen sich beispielsweise Copolymere aus Acrylat- oder Methacrylatestern und Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivaten nicht in einheitlicher Form auf die oben beschriebene einfache Weise im Sinne einer "Eintopfreaktion", bei der in die an der Reaktion beteiligten Komponenten bereits zu Beginn der Reaktion vorliegen, herstellen. In diesem Fall muss zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren ein anderer Reaktionsweg beschritten werden.

Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass sich Copolymere aus Acrylat- oder Methacrylatestern und Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivaten erhalten lassen, wenn während der Polymerisationsreaktion das entsprechende Maleinsäureanhydrid oder dessen Derivate im Überschuss vorliegen und der Acrylat- oder Methacrylatester im Verlauf der Polymerisation

keine funktionelle Gruppe O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ tragen. In vielen Fällen ist dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung sogar bevorzugt. In diesen Fällen muss ein nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polymeres zur Lösung oder Emulsionen in Wasser mit entsprechenden funktionellen Gruppen O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$ versehen werden. Wenn ein im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Polymeres beispielsweise Anhydridgruppen trägt, so lassen sich entsprechende funktionelle Gruppen O^-M^+ oder $\text{O}^-\text{N}^+\text{HR}_4$ dadurch in das Polymere einführen, dass die Anhydridgruppe durch Wasser geöffnet wird und die dabei entstehenden Säuregruppen durch eine basische Alkalimetallverbindung oder eine Ammoniumverbindung neutralisiert werden. Entsprechend werden Säuregruppen tragende Polymere vor oder während einer Lösung oder Emulsion in Wasser mit einer basischen Alkalimetallverbindung oder einer Ammoniumverbindung neutralisiert.

Zur Neutralisierung eignen sich grundsätzlich beliebige basische Alkalimetallverbindung, insbesondere jedoch die Hydroxide. Geeignet sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid in Form ihrer wässrigen Lösungen. Besonders geeignet und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind jedoch Ammoniumverbindungen, insbesondere Ammoniak. Die basischen Alkalimetallverbindungen oder die Ammoniumverbindungen werden zur Organisation in Form ihrer wässrigen Lösungen eingesetzt, wobei die Konzentration der wässrigen Lösungen vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 50 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich zur Herstellung von Zusammensetzungen, insbesondere zur Herstellung von wässrigen Zusammensetzungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Zusammensetzung, mindestens enthaltend Wasser und ein erfindungsgemäßes Copolymeres oder ein nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Copolymeres.

Gruppen auf, die primär, sekundär oder tertiär sein können, vorzugsweise jedoch primär sind. Besonders geeignet sind lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte oder cyclische Alkohole mit 1 bis etwa 10 C-Atomen, insbesondere lineare oder verzweigte Mono-, Di- oder Triole mit 1 bis etwa 6 C-Atomen. Besonders geeignet sind im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol, Glyzerin oder Trimethylolpropan oder Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Alkohole. Ebenfalls geeignet sind Etheralkohole wie sie sich durch Veretherung eines der oben genannten Diole oder Triole mit einem der oben genannten Monoalkohole erhalten lassen. Besonders geeignet sind dabei die Veretherungsprodukte von Ethylenglykol mit Ethanol, Propanol oder Butanol, insbesondere Ethylenglykolmonobutylether (Butylglykol).

Es hat sich darüber hinaus gezeigt, dass sich durch den Einsatz eines Gemischs aus mindestens einem Monoalkohol und mindestens einem Etheralkohol besonders gute Ergebnisse erzielen lassen. Geeignet sind hierbei insbesondere Gemische aus Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonopropylether oder Butylenglykolmonoethylether oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, insbesondere Gemische aus Ethanol und Butylglykol.

Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Gemisch aus Monoalkoholen und Polyolen oder Etheralkoholen eingesetzt wird, so beträgt das Gewichtsverhältnis von Monoalkoholen zu Polyolen oder Etheralkoholen etwa 1:100 bis etwa 100:1. Es hat sich häufig bewährt, wenn in einem solchen Gemisch die Monoalkohole im Überschuss vorliegen. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Monoalkoholen zu Polyolen oder Etheralkoholen daher etwa 15:1 :100 bis etwa 1,1:1, insbesondere etwa 7:1 bis etwa 1,2:1 oder etwa 4:1 bis etwa 2:1. Besonders bevorzugt ist ein Gemisch aus Ethylenglykol und Butylglykol in einem Verhältnis von etwa 1,2:1 bis etwa 5:1, beispielsweise etwa 1,2:1 bis etwa 2:1 oder etwa 2:1 bis etwa 4:1.

Oberfläche hat dabei beispielsweise das Ziel, das Benetzungsverhalten der beschichteten Oberfläche besonders wasserabweisend und beispielsweise schmutzabweisend zu gestalten. Für eine Verbesserung der Kratzfestigkeit einer mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelten Oberfläche sind beispielsweise Nanoteilchen mit einem Durchmesser von weniger als etwa 125 nm geeignet.

Weiterhin möglich ist beispielsweise der Einsatz weiterer Zusatzstoffe, die beispielsweise der Einfärbung der Formulierung dienen. Hierzu geeignet sind beispielsweise wasserlösliche, ionische Farbstoffe, organische und anorganische Pigmente, Sepia, Knochenkohle, SiO_2 , TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit), Bleiweiß $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, Basisches Zinkcarbonat $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_3$, Zinkoxid ZnO , Zirkoniumdioxid ZrO_2 , Zinksulfid ZnS , Lithopone ZnS/BaSO_4 , Ruß, Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Rotes Eisenoxid (Fe_2O_3), Apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, Calciumsulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips), Bariumsulfat BaSO_4 (Schwerspat), Bariumcarbonat BaCO_3 , Calciumsilikate oder andere Silikate (z.B. Kaolin, Talk, Glimmer) oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Der Anteil solcher Zusatzstoffe an einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung bis zu etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis etwa 30 Gew.-% und weiter bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-%.

Ebenfalls als Zusatzstoffe zur Verbesserung der Benetzbarkeit von Oberflächen, insbesondere von Metall- oder Kunststoffoberflächen geeignet sind übliche Netzmittel, beispielsweise Netzmittel aus Siliconbasis wie TEGO Wet 280 (Tego Chemie Service, Essen, Deutschland). Derartige Netzmittel können in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, beispielsweise in einer Menge von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% enthalten sein.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann außer dem oben genannten Lösemittelgemisch aus Wasser, einem oder mehreren wassermischbaren

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich darüber hinaus aufgrund ihrer guten Löslichkeit oder Emulgierbarkeit in Wasser als Emulgatoren für fluorhaltige Polymere, die ihrerseits selbst nicht in Wasser löslich oder emulgierbar sind.

Lösungen oder Emulsionen der erfindungsgemäßen Copolymeren, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren der oben genannten Zusatzstoffe und weiteren fluorhaltigen Polymeren, lassen sich zur Beschichtung von Oberflächen einsetzen.

Grundsätzlich lassen sich beliebige Materialien mit den erfindungsgemäßen Fluorpolymeren beschichten. Geeignet sind beispielsweise Papier, Pappe, Glas, Metall, Stein, Keramik, Kunststoffe Naturfasern, Kunstfasern, Textilien, Teppiche, Wandbeläge und dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren eignen sich darüber hinaus als Bestandteil von Oberflächenbeschichtungsmitteln, wie sie üblicherweise in wässriger Form, beispielsweise als Lösung oder Dispersion, angeboten werden. Besonders geeignet sind erfindungsgemäßen Copolymeren als Bestandteil von Dispersionsfarben, die einen wasserunempfindlichen und schmutzabweisenden Anstrich ergeben.

Die Beschichtung von Oberflächen erfolgt dabei durch Aufsprühen, Aufpinseln, Aufrakeln oder sonstiges Auftragen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die entsprechende Oberfläche und anschließendes Trocknen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, bei dem ein erfindungsgemäßes Copolymeres auf eine Oberfläche aufgetragen und anschließend getrocknet wird.

Vorzugsweise wird das Copolymer in Form einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf die Oberfläche aufgetragen.

Als ein Kunstfasertyp werden Fasern verstanden, die einen bestimmten chemischen Grundaufbau teilen, beispielsweise Polyester oder Polyurethan.

Wie bereits oben im Rahmen des vorliegenden Textes erläutert, lassen sich die erfindungsgemäßen Copolymeren, sofern sie bestimmte Strukturvoraussetzungen erfüllen, beispielsweise durch thermische Behandlung derart beeinflussen, dass ihre Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit nahezu irreversibel verringert wird. Dies geschieht vorzugsweise unter Ringschluss zum Succinimid oder Anhydrid. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ~~die Trocknung der Oberflächenbeschichtung im Rahmen des~~ erfindungsgemäßen Verfahrens daher unter Bedingungen durchgeführt, bei denen sich die Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit mindestens eines Copolymeren in der Oberflächenbeschichtung gegenüber seiner ursprünglichen Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit verringert.

Die wasserabweisenden Eigenschaften können beispielsweise durch Tempern noch weiter verbessert werden. Tempern ist ein Vorgang, bei dem das Material auf einer Temperatur gehalten wird in der Nähe, aber unterhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen im Beschichtungsmittel enthaltenen Copolymere, um eingefrorene Spannungen abzubauen.

Bei der Behandlung von Textilien mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung hat sich beispielsweise eine Wärmebehandlung von 130 °C bis 160 °C für 30 sec als vorteilhaft herausgestellt, sofern die Textilien eine solche Temperatur für den genannten Zeitraum unbeschadet überstehen. Durch das Tempern konnte beispielsweise für eine aus einem erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellte Beschichtung ein Kontaktwinkel für Wasser auf Baumwolle von einem Wert bis zu 140 ° erzielt werden.

Derart beschichtete Oberflächen zeigen eine ausgezeichnete schmutzabweisende Wirkung. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch eine Oberfläche, die mit einem erfindungsgemäßen Copolymeren beschichtet ist.

(Fluka); Natriumhydrogencarbonat (Merck); Toluol (dest. von Natrium/Benzophenon, Fluka); Xylol (dest. von Natrium/Benzophenon, Merck); Ether (Diethylether) (dest. von Natrium/Benzophenon, Fluka); THF (dest. von Kalium/Benzophenon, Fluka); Dichlormethan (dest. von P_4O_{10} , Fluka); Chloroform (dest. von P_4O_{10} , Fluka); DMF (fraktioniert dest. von CaH_2); 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon 113) (Merck); Petrolether (Fluka); Dimethylsulfoxid (DMSO) (Fluka).

So weit nichts anderes angegeben wird, wurden alle Reagenzien ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Synthese von Hexafluorpropenoxidalkoholen ($HFPO_xOH$, $x = 3,4,5$)

In einem 500 mL Dreihalskolben, versehen mit Rückflusskühler, Trockenrohr, Tropftrichter und KPG-Rührer, werden 8 g Lithiumaluminiumhydrid (210,5 mmol) in 300 mL Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend werden vorsichtig (Schaumbildung) 70 g Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonansäuremethylester (136,2 mmol) in 100 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Der Reaktionsansatz wird dann über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, vernichtet man überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Salzsäure (Schaumbildung). Das Produkt wird dreimal aus der wässrigen Phase mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Freon-113 extrahiert und die organische Phase mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um letzte Spuren von Lithiumaluminiumhydrid zu vernichten. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und nochmals mit Dichlormethan/Freon-113 extrahiert. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und rotiert das Lösungsmittel ab. Zur Reinigung destilliert man im Ölpumpenvakuum.

Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt zweimal im Vakuum über eine Vigreuxkolonne destilliert. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecylchlorid, 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxadodecylchlorid ((HFPO)₃OCH₂CH₂Cl),
1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecylchlorid ((HFPO)₄OCH₂CH₂Cl).

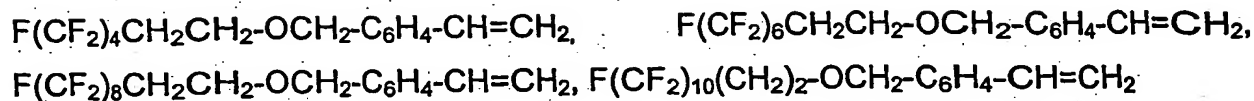
Synthese von Fluoralkylaziden (Phasentransferkatalysiert)

In einen 100 mL Kolben mit Liebigkühler, gibt man eine 25% wässrige Lösung von Natriumazid (70 mmol) mit dem Phasentransferkatalysatoren (5% Methyltrioctylammoniumchlorid pro mol Halogenverbindung) und das Fluorhalogenid (35 mmol). Es wird bei 90-100°C gerührt und der Fortgang der Reaktion mittels GC überwacht. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn alles Halogenid verbraucht ist und die wässrige Phase abdekantiert. Eine Aufreinigung des Produkts ist nicht nötig. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

1H,1H,2H,2H-Perfluordecyl-1-azid, 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-Perfluordodecyl-1-azid, 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxadodecyl-1-azid ((HFPO)₃OCH₂CH₂N₃), 1H,1H,2H,2H,4H,4H-Perfluor-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecyl-1-azid ((HFPO)₄OCH₂CH₂N₃).

Synthese von Fluoralkylaminen

In einen 500 mL Kolben, mit Rückflusskühler und Tropftrichter, tropft man 100 mL einer etherischen Lösung von 10 mmol eines fluorierten Azids in eine Suspension von 15 mmol Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Ether. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so gewählt, dass der Ether unter Rückfluss siedet und lässt dann für weitere 5 Stunden unter Rückfluss kochen. Durch Zugabe von feuchtem Ether, gefolgt von Wasser, wird überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid vernichtet. Die unlöslichen Salze werden abgetrennt, die etherische Phase



Synthese von p-Oligohexafluorpropenoxid-oxymethyl-styrol (Styrol-HFPO_n)

Der Perfluoralkohol (15 mmol) wird in einer Mischung aus 30 mL Dichlormethan und 30 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 30 mL 50 Gew.-% wässrige NaOH-Lösung sowie 1.5 mmol TBAH. Unter heftigem Rühren, gibt man 16.65mmol p-Vinylbenzylchlorid zu, worauf eine Farbveränderung nach gelb eintritt. Nach 48 h bei 40°C trennt man die orange Phase ab, wäscht einmal mit verd. HCl sowie dreimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Filtration und entfernen des Lösungsmittels erhält man gelbe, ölige Flüssigkeiten. Folgende Verbindungen wurden so synthetisiert:

p-1H,1H-Perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonan-oxymethyl-styrol, p-1H,1H-Perfluor-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecan-oxymethyl-styrol, p-1H,1H-Perfluor-2,5,8,11-tetramethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecan-oxymethyl-styrol.

Synthese von 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkylmethacrylat

In einen 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und Gummiseptum gibt man 43 mmol 1H,1H,2H,2H-Perfluoralkyl-1-ol sowie 5 mmol 4-Dimethylaminopyridin und spült mit Stickstoff. Man gibt 100 mL frisch destilliertes Dichlormethan und 20 mL 1,1,2-Trichlortrifluorethan in den Kolben und tropft dann langsam zuerst 40 mmol Methacrylsäureanhydrid, gefolgt von 45 mmol Triethylamin, durch ein Septum zu. Die Lösung wird für 18h bei 30°C gerührt. Anschließend mit Wasser, verdünnter Salzsäure, 4% wässriger Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach trocknen mit Natriumsulfat und abfiltrieren wird das Lösungsmittel entfernt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit. Das Monomer über eine kurze Säule aus neutralem Aluminiumoxid (ICN) und Molekularsieb (4 Å) gereinigt und getrocknet. Als

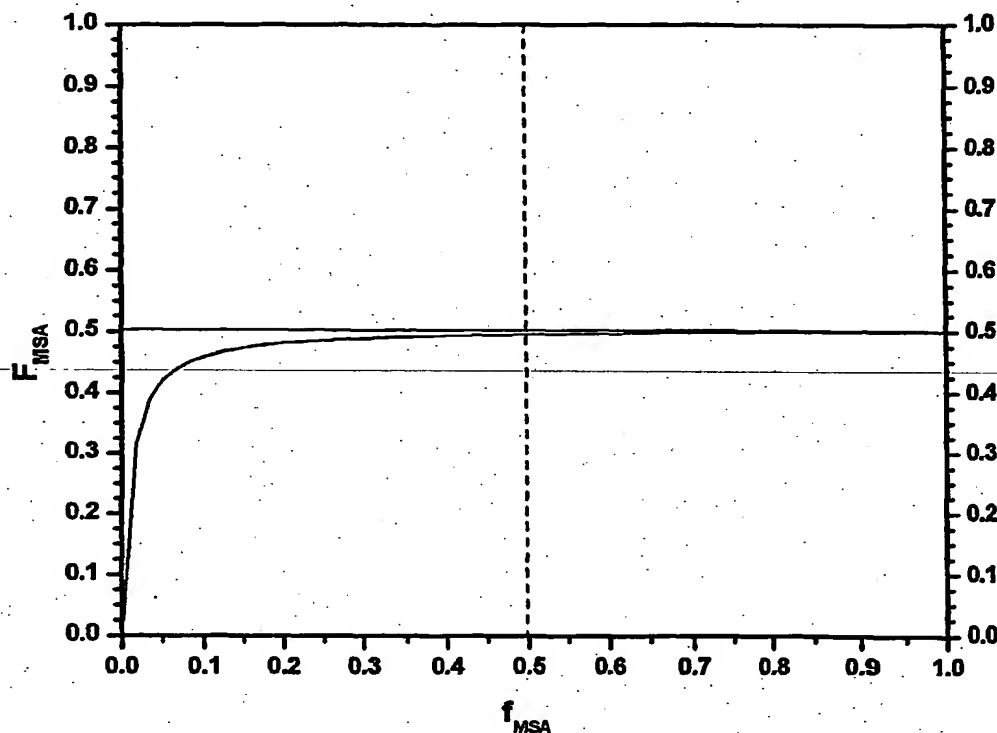
Copolymerisation von fluorierten Styrolderivaten mit Maleinsäureanhydrid

Abbildung 1: Copolymerisationsdiagramm für die Polymerisation von MSA mit Styrol (Chapman C. B., Valentine L., *J. Polym. Sci.*, **34** (1959) 319)

Wie Abbildung 1 zeigt, copolymerisiert Styrol mit MSA in einem weiten Mischungsbereich alternierend. Zwei Erklärungen für dieses Verhalten wurden vorgeschlagen. Alternierende Copolymerisation aufgrund polarer Effekte bei der Resonanzstabilisierung der radikalischen Zwischenstufen oder aufgrund der Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen Styrol und MSA. Ausschlaggebend sind in beiden Fällen der elektronenreiche Charakter des Styrols und der elektronenarme Charakter des MSA. Die Fluorcarbonsubstituenten des hier polymerisierten p-Perfluoralkylstyrols sind ausreichend vom aromatischen Ringsystem entfernt, um keinen ausschlaggebenden Einfluss auf den elektronischen Charakter des aromatischen Rings auszuüben. Es kann also auch in dem hier vorliegenden Fall mit einer alternierenden Polymerisation von MSA mit dem perfluoralkylsubstituierten Styrol gerechnet werden.

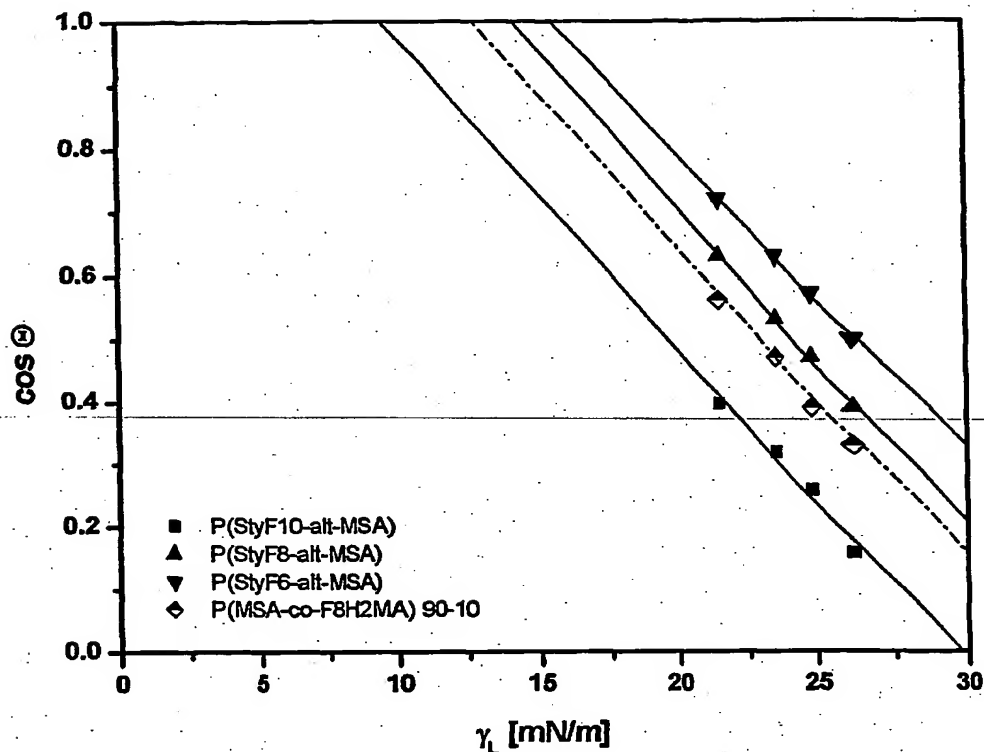
Tabelle 1: Ansätze für die radikalische Polymerisation von perfluoralkylsubstituierten Styrolen mit MSA

Monomer	MSA _{Feed} [mg]	Fluor- monomer _{Feed} [mg]	AIBN [mg]	MEK : HFX [Anteile]
Styrol-F ₆	451	2208	31	5:5
Styrol-F ₈	451	2668	31	5:5
Styrol-F ₁₀	451	3128	31	5:5
Styrol-HFPO ₄	451	3514	31	5:5
Styrol-HFPO ₅	451	4278	31	5:5

Die Bezeichnungen F₆ bis F₈ betreffen dabei die in obenstehendem Formelschema mit x = 6, 8 und 10 bezeichneten Reste während die Bezeichnungen HFPO₄ und HFPO₅ Styroltypen der im obigen Formelschema mit x = 2, 3, 4 bezeichneten Reste mit Propylenoxyd-Grundgerüst betreffen.

Tabelle 2: Molekulargewichte, Ausbeuten, sowie Schmelz- und Glasktemperaturen der dargestellten Fluoralkylstyrol-MSA Copolymere

Copolymer	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w / M _n	MSA ^a _{ist} [wt-%]	Ausbeut e (%)	T _g ^b [°C]	T _m ^b [°C]
P(Styrol-F ₆ -co-MSA) (THF)	10	18	1,8	43,6	85	164	202
P(Styrol-F ₈ -co-MSA) (Freon)	18	31	1,7	46,6	89	166	234
P(Styrol-F ₁₀ -co-MSA) (Freon)	12	25	2,1	52,1	88	169	217
P(Styrol-HFPO ₄ -co-MSA) (Freon)	54	76	1,4	50,5	65	50	-
P(Styrol-HFPO ₅ -co-MSA) (Freon)	109	205	1,9	53,5	70	-	-



- 1: W. A. Zisman in *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Adv. In Chemistry Series Vol. 43, R.F. Gould (ed.), American Chemical Society, Washington, D.C., 1964
- 2: F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 382; F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem*, **56** (1964) 40; L. A. Girafalco, R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61** (1957) 904

Abbildung 2: Auftragung nach Zisman für P(StyF_x-alt-MSA) Polymere mit unterschiedlichem Anteil an MSA im Polymer. Benetzende Flüssigkeiten: n-Hexadecan ($\gamma_L = 27,6$ mN/m), n-Dodecan ($\gamma_L = 25,1$ mN/m), n-Decan ($\gamma_L = 24,0$ mN/m), n-Octan ($\gamma_L = 21,8$ mN/m), aufgezogen aus THF/HFX 1:1

Alle gemessenen Polymeren besitzen sehr niedrige Oberflächenspannungen, die eine Orientierung der fluorierten Seitengruppen zur Oberfläche hin nachweisen

Tabelle 3: Kritische Oberflächenspannung γ_c (nach Zisman) und dispersiver Wechselwirkungsanteil der Oberflächenenergie γ_s^D (nach GGFY), sowie die Kontaktwinkel gegen Hexadecan der aus HFX/THF (1:1) Lösung abgeschiedene und bei 150°C getemperten Filme

Polymer	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\Theta_{\text{Hexadecan}}$ [Grad]	$\Theta_{\text{Hexadecan}}$ 2h/150°C [Grad]
P(StyF10-alt-MSA)	10	10	81	78
P(StyF8-alt-MSA)	14	14	67	73
P(StyF6-alt-MSA)	16	15	60	71
P(Styrol-HFPO ₄ -co-MSA)	9	12	76	75
P(Styrol-HFPO ₅ -co-MSA)	8	11	78	78

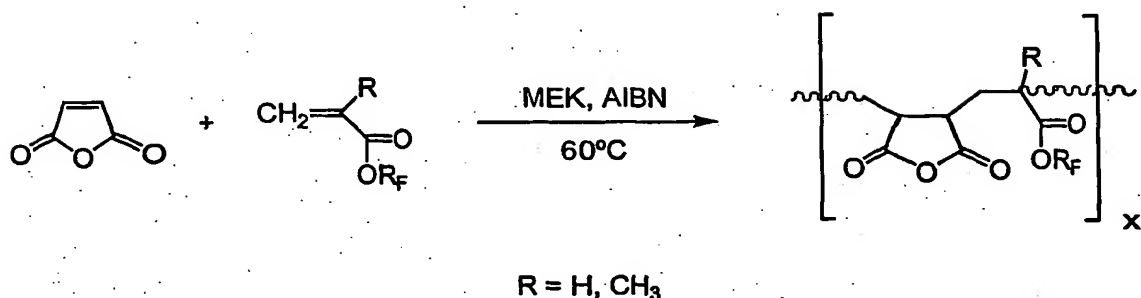
Wegen der hohen Glasübergangstemperaturen und der Schmelzübergänge, ließ sich eine maximale Öl- und Wasserabweisung teilweise erst nach Tempem erreichen. Dies war nicht der Fall für die Polymerverbindungen, bei denen anstelle eines Perfluoralkylrestes ein HFPO-Oligomer als Substituent der Styroleinheiten eingeführt wurde.

Darstellung wässriger Emulsionen von P(Sty-R_F-co-MSA)

Wegen der hohen Glasübergangstemperaturen und der Schmelzumwandlung sind für die Lösung/Emulgierung der Polymere oft relativ hohe Temperaturen notwendig. Teilweise kann eine Herstellung der Emulsionen nur unter Druck z.B. mit Hilfe eines Hochdruckhomogenisators (Avestin, Heidelberg) erfolgen. Zusatz einer kleinen Menge eines fluorierten Lösemittels (HFX, Perfluordecalin) in der Größenordnung der eingewogenen Menge Fluorpolymer kann die Emulgierbarkeit deutlich verbessern.

Versuchsvorschrift:

ihrem Copolymerisationsverhalten grundsätzlich von nichtfluorierten Methacrylaten/Acrylaten abweichen.



Bestimmung der Copolymerisationsparameter für P(MSA-co-F8H2MA)

In einem Zweihalskolben werden AIBN (4mol-%), Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Methacrylatmonomeres in 20 mL eines Gemisches aus Ethylmethyleketon und einem fluoriertem Hilfslösemittel (1:1) gelöst. Das Lösungsmittel wird durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Unter Stickstoffgegenstrom wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht, durch das Proben entnommen werden können. Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_{MSA} und $r_{\text{F-Monomer}}$ wurden verschiedene Monomeranteile an MSA und MMA-F8H2 zu kleinen Umsätzen (< 10Gew.%) polymerisiert und deren Zusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Feed-Zusammenetzung und MSA-Gehalt im Polymer in mol-%

MSA	F8H2MA	MSA ^a _{Polymer}
25	75	8
50	50	15
75	25	30
90	10	40

^a $^1\text{H-NMR}$

Versuchsvorschrift

In einem Schraubdeckelglas mit Septum werden AIBN (4mol-%, bezogen auf Fluoromonomer), Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Acryl- bzw. Methacrylatmonomeres in 20 mL Ethylmethylketon oder einem Gemisch aus Ethylmethylketon und Hexafluorxylol gelöst (Tabelle 5). Das Lösungsmittel wird entgast und mit Argon gespült, um Sauerstoff zu verdrängen. Die Reaktionslösung wird bei 60°C in einem Schüttler gerührt und mit Methanol ausgefällt. Das Polymere wird abfiltriert und im Vakuum bei 80°C getrocknet.

Tabelle 5: Einwaage und Lösungsmittelgemische bei der Copolymerisation von Acrylaten/Methacrylaten mit Maleinsäureanhydrid

Monomer	MSA _{Feed} [mol-%]	Fluor- monomer _{Feed} [mol-%]	MEK : HFX [Anteile]	MSA _{Polymer} (Elementaranalys e) [mol-%]	Ausbeut e [%]
F8H2MA	30	70	10:0	7	59
F8H2MA	30	70	8:2	8	63
F8H2MA	30	70	5:5	10	80
F8H2MA	50	50	10:0	12	76
F8H2MA	50	50	8:2	16	67
F8H2MA	50	50	5:5	15	71
F8H2MA	66	33	10:0	32	76
F8H2MA	66	33	5:5	31	79
F8H2MA	75	25	5:5	34	60
HFPO3MA	66	33	5:5	30	50
HFPO3MA	75	25	5:5	36	45
HFPO5MA	66	33	2:8	25	46
F8H2A	30	70	10:0	8	50

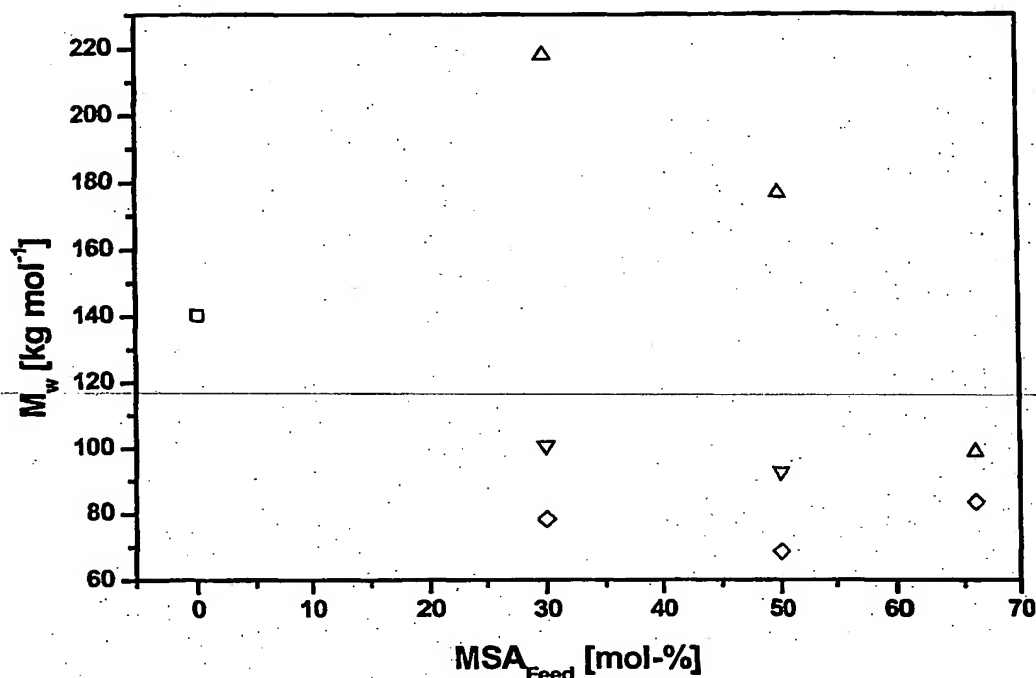


Abbildung 5: Auftragung der Molekulargewichte von P(F8H2MA-co-MSA) gegen den MSA-Feeds. MEK:HFX=50:50 (Δ), MEK:HFX=80:20 (▽), MEK=100 (◇), MEK:HFX=50:50 (F8H2MA Homopolymer) (□)

Neben der Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts findet man auch eine Uneinheitlichkeit in der Comonomer-Zusammensetzung. Dabei hängt der Anteil an MA-R_F-reichen Polymerketten von der Einwaage an MSA und von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab. Bei einer Erhöhung des MSA-Anteils wird der Anteil an Fluorhomopolymer bzw. fluorreichen Polymeren zurückgedrängt. Um den Anteil an MSA-reichen Copolymeren abzuschätzen, wurde die Löslichkeit/Emulgierbarkeit der Proben in ammoniakalischem Wasser bestimmt. Hierzu wurden die einzelnen Polymerproben in Ammoniakwasser aufgenommen und der unlösliche Rückstand abgetrennt. Der wasserlösliche Anteil besteht aus MSA reichen Copolymeren. Die Rückstände bestehen aus fluorreichen Polymeren, wie mittels IR-Spektroskopie (Esterbande) und Elementaranalyse nachgewiesen werden kann.

einer Kenntnis der Copolymerisationsparameter auch die der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Versuchsvorschrift zur Bestimmung von Zeit-Umsatz-Kurven und Bestimmung der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeiten für P(F8H2MA-co-MSA)

In einem Zweihalskolben werden AIBN (4 mol-%), Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Methacrylmonomer in 20 mL eines Gemisches aus Ethylmethylketon und HFX (1:1) gelöst. Das Lösungsmittel wird durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Unter Stickstoffgegenstrom wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht, durch das Proben für die Bestimmung des Umsatzes entnommen wurden.

MSA : F8H2MA [Anteile]	AIBN [mg]	MSA [mg]	F8H2MA [mg]
25 : 75	33	123	2000
50 : 50	49	368	2000
75 : 25	99	1105	2000
10 : 90	247	3207	2000

Abbildung 7 zeigt zwei Zeit-Umsatz-Kurven für die Copolymerisation von F8H2MA und MSA bei unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die Messpunkte wurden mit Hilfe von Formel (2) angepasst. Fittparameter sind der maximal mögliche Umsatz U_{max} , die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante v und die Polymerisationszeit t .

$$Umsatz = U_{max} \cdot [1 - e^{-v \cdot t}] \quad (2)$$

Beide Graphen besitzen dieselben Anfangssteigungen, d.h. die Geschwindigkeit, mit der Polymer gebildet wird, ist in beiden Fällen vergleichbar. Zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit für spätere Zudosierungsexperiment wurde

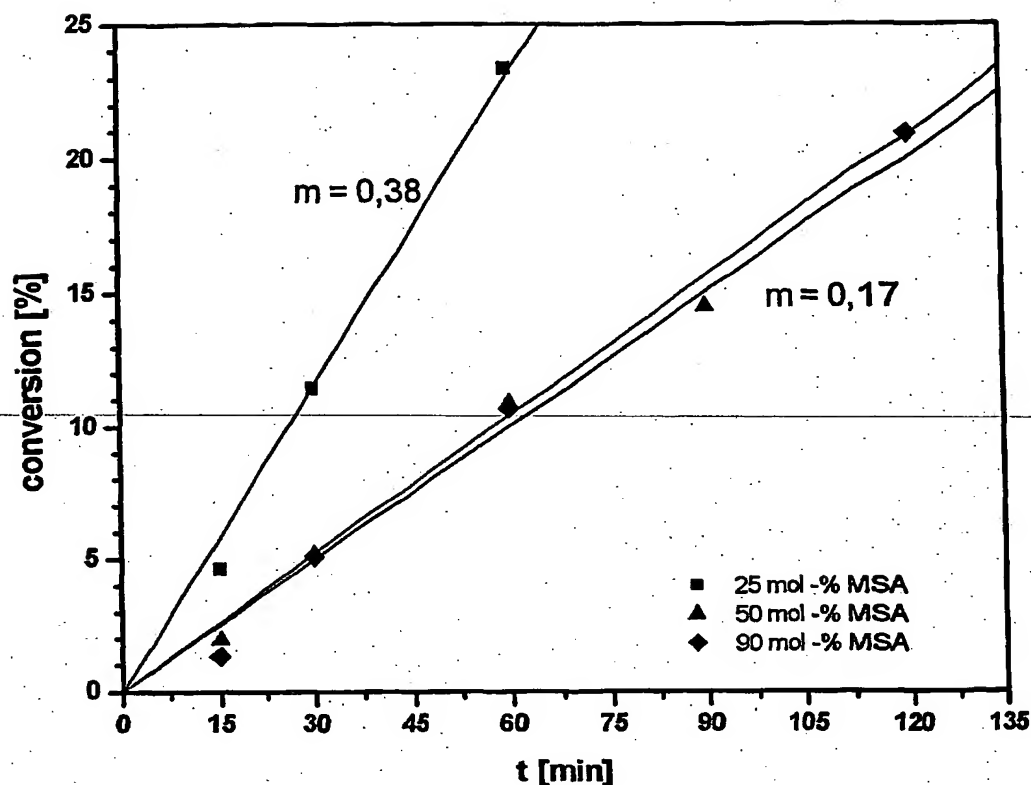


Abbildung 8: Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Ausgangszusammensetzungen der Monomere

Mit Ausnahme der Steigung bei dreifachem Überschuss an fluoriertem Methylmethacrylat ($m = 0,38$ %/min) haben alle anderen Zusammensetzungen mit mind. 50 mol-% MSA eine Steigung von 0,17 %/min. Die MSA-Zugabe senkt die Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Ab einem MSA-Anteil von 50 mol-% und mehr wird die MSA-Reaktivität geschwindigkeitsbestimmend.

In einem weiteren Experiment wurden Initiatorkonzentration und Lösungsmittelmenge variiert. Bei einer Verdopplung der Initiatorkonzentration steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit auf 0,25 %/min. Bei einer Erhöhung der Monomerkonzentration (bei gleicher Initiatormenge) steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit auf einen Wert von 0,30 %/min. Bei Verwendung

$$\frac{dm_i}{dt} = k \cdot m_I \quad (6)$$

Die genauen Zugabemengen und Zugabegeschwindigkeiten für die Polymerisationsversuche (Tabelle 6) wurden nach Formel (3-6) errechnet, wobei mit Monomer 2 das MSA bezeichnet wird.

Versuchsvorschrift:

In einem Zweihalskolben werden AIBN, Maleinsäureanhydrid und fluoriertes Methacrylatmonomeres in 15 mL eines Gemisches aus Ethylmethylketon und fluoriertem Hilfslösemittel (1:1) gelöst. Das Lösemittel wird durch mehrfaches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Unter Stickstoffgegenstrom wird ein Stopfen gegen ein Septum ausgetauscht. In einem mit Septum verschlossenem Glasfläschchen werden die nach (5) und (6) berechneten Mengen an Monomer, sowie 4 mol-% AIBN in 5 mL MEK/Hilfslösemittel gelöst und entgast (s.o.). Mittels einer Spritzenpumpe wird über mehrere Stunden hinweg mit konstanter Rate zudosiert (R_{pu} siehe Tabelle 6).

Absolute Werte für die Copolymerzusammensetzung wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ Analyse und CHF-Elementaranalysen bestimmt. Tabelle 6 fasst die Ergebnisse zusammen. Die durch die Elementaranalyse gewonnenen Daten stimmen sehr gut mit den erwarteten Werten überein.

Tabelle 6: Monomer-, Initiator-, Überträgereinwaagen und Ausbeuten der durchgeführten Copolymerisationen

Die erhaltenen Polymeren wurden mittels GPC (PSS-SDV-XL Säulen [Polymer Standard Services Mainz, 2x 8x300mm, 1x 8x50mm, Partikelgröße 5µm], Polymer Laboratories PL-ELS-1000 Detektor, in Freon gegen engverteilte Polyisoprenstandards (PSS)] hinsichtlich ihrer Molekulargewichte und hinsichtlich der Schmelz- und Glasübergangstemperaturen mit einem Perkin-Elmer DSC-7 Wärmeflusskalorimeter charakterisiert (Tabelle 7).

Tabelle 7: Molekulargewichte und Schmelzpunkte bzw. Glasübergänge der synthetisierten Fluorcopolymeren

#	Monomeres	MSA (Elementar- analyse) [mol-%]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]
0	F8H2MA Homopolyme r	0	8,4	14,0	1,7	-	78,0
1	F8H2MA	3	162,0	233,2	1,4	-	79,1
2	F8H2MA	15	91,7	132,4	1,4	-	92,7
3	F8H2MA	27	65,0	114,8	1,8	-	108,7
4	F8H2MA	48	- ^a	- ^a	- ^a	-	153,0
5	F8H2MA	41	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
6	F8H2MA	49	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
7	F8H2MA ^d	47	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
8	HFPO5MA	28	-	-	-	-36,3	-
9	F8H2A	28	13,1	25,3	1,9	-	84/94-

a Probe unlöslich in Freon

d Lösungsmittel bei der Polymerisation: HFX:CCl₄ = 1:1

Auch in diesem Fall nehmen die Molekulargewichte der P(F8H2MA-co-MSA) Polymere mit zunehmenden MSA-Anteil in der Reaktionslösung und damit im

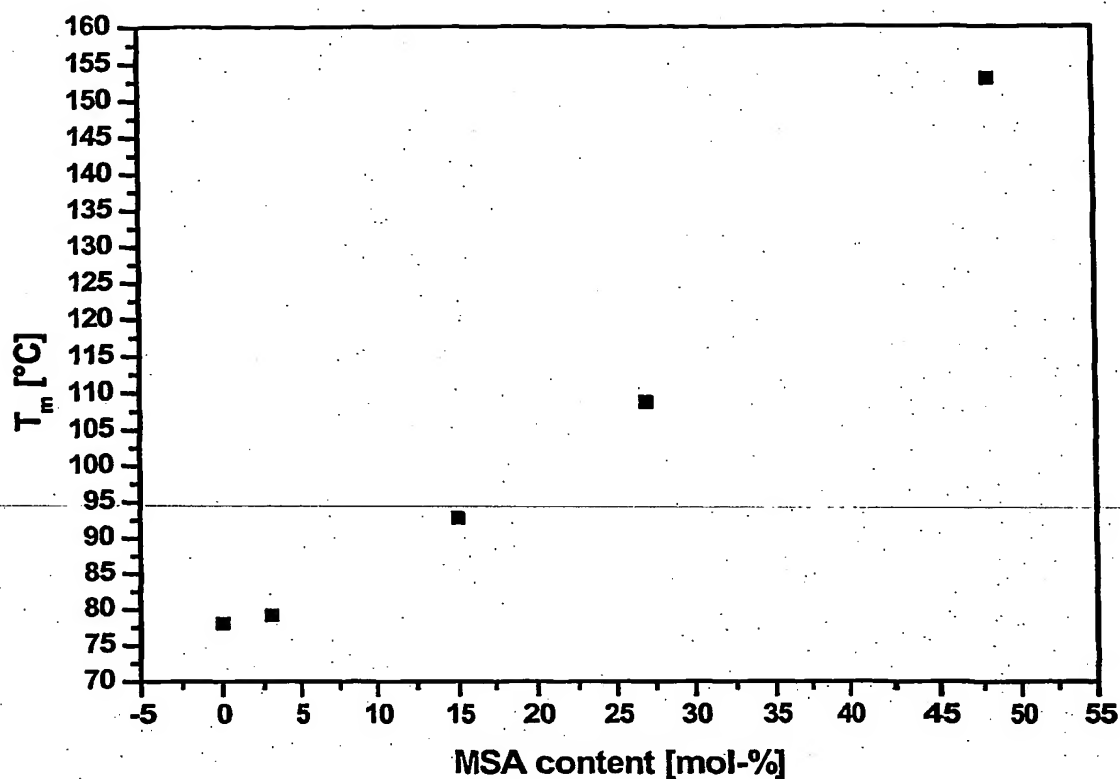


Abbildung 10: Schmelztemperaturen der P(F8H2MA-co-MSA) Polymere gegen den MSA-Anteil im Polymer

Löslichkeit und Emulgierbarkeit von P(MSA-co-F8H2MA) in Wasser

Die Copolymeren wurde durch Hydrolyse der MSA-Gruppen in wässriger NH_4OH -Lösung aufgenommen (Tabelle 8).

oder in Wasser/Ethanol-Gemischen gelöst werden. Je nach Polymermenge (1-10 Gew.-%) erhält man klare bis opake, viskose Emulsionen. Auch trübe Proben zeigen über Tage und Wochen hinweg keine Tendenz zur Phasentrennung. Die Darstellung derartiger, stabiler Dispersionen ohne Einsatz eines niedermolekularen Tensids ist neu (siehe Seite 3).

Tabelle 8: Lösungen/Emulsionen von Poly(F8H2MA-co-MSA) Copolymeren in Wasser nach Dispergierung in NH₄OH/H₂O

#	Copolymere s [mg]	10% NH ₄ OH/H ₂ O [mg]	Ethanol [mg]	Feststoffanteil I [Gew.-%]	
7	10	1990	-	0,5	klare Lösung
6	10	990	-	1	Opak
7	10	990	-	1	Klare Lösung
12	10	990	-	1	klare Lösung
7	20	980	1000	1	klare Lösung
7	20	980	-	2	opak
7	50	950	-	5	opak
7	100	900	-	10	opak/viskos
7	150	850	-	15	opak/viskos
7	200	800	-	20	Gel
7	300	700	-	30	Gel
7	400	600	-	40	Gel
16	10	990	-	1	klare Lösung
16	100	900	-	10	klares Gel

#	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\Theta_{\text{Hexadecan}}$ [Grad]	Θ_{Wasser} [Grad]	Lösemitte I für Be- schichtun g
0	6	9	84	119,3	HFX
1	6	10	79	-	HFX
2	6	10	78	-	HFX
3	7	10	77	-	HFX
4	8	12	74	110	HFX/THF
5 ^a	16	14	65	106	Wasser
9	8	10	80	50	Wasser

a getempert 5 Stunden bei 100°C

Einführung von Substituenten über Ester, Amide und Imide der MSA-Einheiten

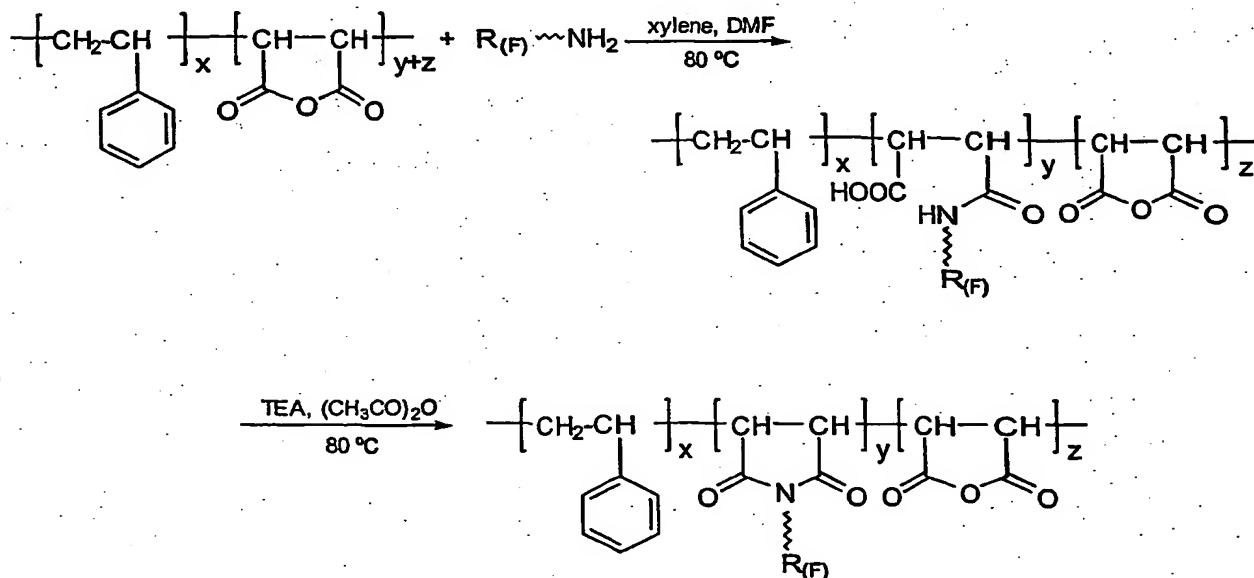
Der Fluorgehalt in den Copolymeren kann weiter erhöht werden, indem ein Teil der MSA-Gruppen durch Alkohole oder Amine mit einem perfluorierten Rest verestert oder amidiert/imidiert werden.

Polymerisation in Methylethylketon (MEK) und 3-Mercaptopropionsäure als Überträger dargestellt ($M_w=6100$, $M_w=13500$).

Versuchsvorschrift zur Amidierung von SMA mit fluorierten Aminen

In einem 250mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum werden 1g Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid) (SMA) in 100mL einer Mischung aus Xylol und DMF (~4:1; abhängig vom Maleinsäureanhydridgehalt des SMA) gelöst. Nach vollständigem Lösen gibt man eine äquivalente Menge an Fluoramin (je nach Maleinsäureanhydridgehalt bzw. angestrebtem Fluorgehalt) über eine Spritze zu. Die Lösung wird für 12h bei 80°C gerührt. Es bildet sich Succinamid-Säure. Triethylamin (2-facher Überschuss) und Essigsäureanhydrid (1.5-facher Überschuss) werden über eine Spritze zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 12h bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Chloroform gelöst und in Petrolether gefällt. Das Copolymere wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 80-98%; IR (Film, cm^{-1}): 1784 (ν C=O Anhydrid); 1707 (ν C=O Imid); 1148-1242 (ν C-F).



Ultraschallbehandlung bei 60°C in 10 Gew.-% Ammoniakwasser emulgiert werden.

Tabelle 11: Darstellung von wässrigen Lösungen synthetisierter fluorierter SMA

Graft-Copolymer	M _w [g/mol]	Fluorgehalt [mol-%]	Rest-MSA-Gehalt [mol-%]	Bemerkung
SMI-H2F8-5	6.110	5	45	klare Lösung
SMI-H2F8-10	6.110	10	40	klare Lösung
SMI-H2F8-12.5	13.500	12.5	37.5	klare Lösung
SMI-H2F8-25	13.500	25	25	klare Lösung
SMI- HFPO3-25	13.500	25	25	klare Lösung
SMI-H2F8-37.5	13.500	37.5	12.5	trübe

Untersuchungen der aus den erfindungsgemäßen Copolymeren erhaltenen Filmen

Für die Untersuchungen der Wasser und schmutzabweisenden Eigenschaften der behandelten Oberfläche wurden verschiedene Tests durchgeführt.

Vorbereitung der Polymerlösungen

In DC-Trennkammern (23 x 23 x 10 cm) wurden jeweils Polymerlösungen verschiedener Konzentrationen (0,1 g/L, 1 g/L, 10g/L) hergestellt. Hierzu wurde eine entsprechende Menge des Polymerpulvers in einer 1 %igen Lösung von Ammoniak in Wasser gelöst.

Reinigung der Oberflächen:

Zur Beschichtung von Oberflächen wurde einer 1 Gew. %igen Lösung eines Fluorcopolymeren in einer 1 Gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung hergestellt. Die Lösung wurde anschließend auf die zu beschichtende Oberfläche gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Oberfläche abgeschieden.

Ergebnisse:

1.:

Zur Beschichtung von Glasoberflächen wurde eine 1%-ige Lösung von Fluorcopolymer 5 in 1%-igem Ammoniak hergestellt. Die Lösung wurde anschließend auf eine Glasscheibe gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch eine Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Glasoberfläche abgeschieden. Die Polymerbeschichtung zeigte im Beregnungstest sowohl wasser- als auch ölabweisende Eigenschaften.

2.:

Eine 1 Gew.-%ige Lösung von Fluorcopolymeres 5 in 1 %-igem Ammoniak wurde hergestellt und zur Emulgierung von 0,1 Gew.-% des Fluorcopolymeren 4 eingesetzt. Die Emulsion wurde anschließend auf eine Glasscheibe gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch eine Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Glasoberfläche abgeschieden. Die Polymerbeschichtung zeigte im Beregnungstest sowohl wasser- als auch ölabweisende Eigenschaften, die im Vergleich zu 1. weiter verbessert waren.

3.:

Zur Beschichtung von Keramikoberflächen wurde eine 1%-ige Lösung von Fluorcopolymerem 5 in 1%-igem Ammoniak hergestellt. Die Lösung wurde anschließend auf eine Keramikoberfläche gesprüht, wobei ein wässriger Film erzeugt wurde. Durch eine Trocknung wurde ein Polymerfilm auf der Keramikoberfläche abgeschieden. Ein daran anschließender Einbrenntest mit Haferflockenbrei führte zu einer schlechten Haftung des Breis auf der Keramik.

2.:

Ein Stück Polyamid-Kunststoff wurde mit der Dispersion benetzt und bei 110 °C in einem Trockenschrank getrocknet, wobei sich ein gleichmäßiger Polymerfilm abschied. Ein Beregungstest ergab für die Probe ein sehr gutes Abweisungsverhalten für Wasser und Öl (Hexadecan und Heptan).

Beispiel zur Modifizierung

A) Herstellung des Terpolymeren

In einem Zweihalskolben wurden 905 mg AIBN, 12,6 g Maleinsäureanhydrid, 187,8 mg Ethylhexylmethacrylat und 7,59 g F8H2MA in 105 ml Ethylmethylether gelöst. Das Lösemittel wurde durch mehrfaches Evakuieren und belüften mit Argon von Sauerstoff befreit. Unter Argon-Gegenstrom wurde ein Stopfen des Zweihalskolbens gegen ein Septum ausgetauscht. In einem mit Septum verschlossenen Glasfläschchen wurden 299,9 mg AIBN, 1,83 g Maleinsäureanhydrid, 360 mg Ethylhexylmethacrylat und 14,60 g F8H2MA gelöst und entgast (s.o.). Mittels einer Spritzenpumpe wurde über 8 Stunden hinweg mit konstanter Rate die Lösung aus dem Glasfläschchen der Reaktionslösung im Zweihalskolben zudosiert. Die Reaktionslösung wurde nach Beenden der Zugabe in 300 ml Methanol gegeben. Das ausfallende Polymere wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

B1) Modifizierung des unter A) hergestellten Terpolymeren

2,5 g des unter A) hergestellten Polymeren wurden in einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler in 25 ml Hexafluoräthylol gelöst. Es wurden 0,125 ml N,N-Dimethylaminoethanol zugegeben und für etwa 2 h bei 80 °C unter Rühren mit dem Polymeren umgesetzt.

Die Kombination oleophob/hydrophil wirkte sich positiv auf das Waschverhalten aus. Öliger Schmutz haftete schlecht bzw. war einfach zu entfernen: Ein Tropfen konnte durch Abschlagen rückstandslos entfernt werden.

Durch Tempern (Bügeleisen: 130 – 160 °C, 30 s) wurden die wasserabweisenden Eigenschaften der Beschichtung deutlich verbessert.

Beispiel: Anschmutzung mit Kalkseife auf harten Oberflächen (Kacheln)

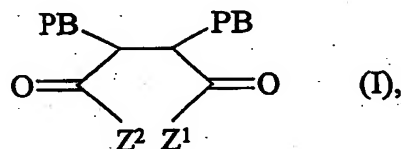
Kalkseifen-Reinigungstest: Es wurden zwei Lösungen hergestellt, Lösung I bestand aus einer Lösung von 215 g CaCl_2 in 1 l Wasser (ca. 2 mol/l), Lösung II enthielt 5-7 Gew.-% Natriumoleat (hierzu wurde zuerst Natriumhydroxid in Wasser gelöst und eine stöchiometrische Ölsäuremenge unter Rühren zugegeben). Bei Tests auf weißen Kacheln o.ä. wurde eine Spatelspitze Ruß auf 100 ml Lösung II gegeben, um die Anschmutzung leichter visuell erkennen zu können.

Die Prüfmuster wurden durch einen Strich in zwei Hälften geteilt. Eine Hälfte diente als Kontrolle, während die andere entsprechend mit einer erfindungsgemäßen Lösung beschichtet bzw. behandelt wurde. Nach Beschichtung mit einer erfindungsgemäßen Polymer-Lösung wurde das gesamte (horizontal liegende) Muster gleichmäßig zuerst mit Lösung I besprüht, direkt anschließend gleichmäßig mit Lösung II. Hierbei bildete sich auf der Oberfläche eine Niederschlag von Kalkseife. Es wurde 10 Sekunden gewartet und die Muster wurden dann kurz senkrecht gestellt, um überschüssige Lösung ablaufen zu lassen. Anschließend wurden die Proben waagerecht liegend getrocknet (bei Raumtemperatur min 12 h oder im Trockenschrank).

Die Reinigung erfolgt unter fließendem Leitungswasser. Die Proben wurden in ein handelsübliches Waschbecken gelegt und mit einem mittig aus etwa 40 cm Höhe auf der Trennlinie auftreffenden Wasserstrahl gereinigt. Nach 60 s wurden die Proben entfernt und die Schmutzentfernung anhand einer semi-quantitativen Skala bewertet.

Patentansprüche

1. Fluorhaltiges Copolymeres, mindestens enthaltend ein Strukturelement der allgemeinen Formel I



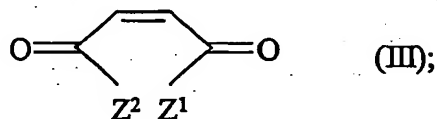
worin PB für ein Polymerrückgrat mit durchgehenden kovalenten C-C-Bindungen, worin die Reste Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander mit O⁻M⁺ oder O⁻N⁺R₄ stehen, wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel -(CH₂-CHR'-O-)_mL, worin m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H, CH₂-CHR'-NR'₂ oder CH₂-CHR'-N⁺R'₃ steht oder R für einen Aminozucker wie Aminosorbitol, β-D-Glucopyranosylamin oder β-D-Glucosamin steht, oder einer der Reste Z¹ und Z² für O⁻M⁺ oder O⁻N⁺R₄ und der verbleibende Rest Z¹ oder Z² für X-R'' steht, wobei X für O oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten Aryl- oder Heteroarylrest mit 6 bis 24 C-Atomen oder für R steht oder die Reste Z¹ und Z² zusammen für NR'' stehen, oder mindestens Z¹ oder mindestens Z² für X-R^N steht, wobei X für O, S oder NR', R^N für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe oder einen Cycloalkylrest mit 5 bis 25 C-Atomen und mindestens einer Aminogruppe, steht und der verbleibende Rest Z¹ oder Z² für X'-R'' steht, wobei X' für O, S oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten

Reste Z^1 oder Z^2 für $X-R^N$ steht oder die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für $N-R^N$ stehen.

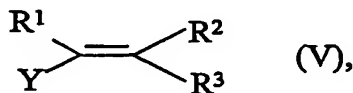
2. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem mindestens einer der Reste Z^1 oder Z^2 für O^-Na^+ oder $O^-NH_4^+$ oder $X-R^N$ steht.
3. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem einer der Reste Z^1 oder Z^2 für $HN-R^4$ und der verbleibende Rest für O^-Na^+ oder $O^-NH_4^+$ steht.
4. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel I enthält, in dem die Reste Z^1 und Z^2 zusammen für NR_4 stehen.
5. Copolymeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Strukturelement der allgemeinen Formel I worin die Reste Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander mit O^-M^+ oder $O^-N^+R_4$ stehen, wobei M für Li, Na oder K und R für H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest der allgemeinen Formel $-(CH_2-CHR'-O-)_mL$, worin R' für H einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, m für eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 und L für H, $CH_2-CHR'-NR'_2$ oder $CH_2-CHR'-N^+R'_3$ steht oder R für einen Aminozucker steht, oder einer der Reste Z^1 und Z^2 für O^-M^+ oder $O^-N^+R_4$ und der verbleibende Rest Z^1 oder Z^2 für $X'-R''$ steht, wobei X' für O oder NH und R'' für H, einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor substituierten gesättigten oder ungesättigten mono- oder polycyclischen Cycloalkylrest mit 4 bis 24 C-Atomen oder einen gegebenenfalls ganz oder teilweise mit Fluor

worin PB, R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannte Bedeutung aufweisen, enthält.

9. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Molekulargewicht (M_w) von mindesten 5000 g/mol aufweist.
10. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Fluorgehalt von mindestens 5 mol-% aufweist.
11. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Polydispersität von weniger als 7 aufweist.
12. Zusammensetzung, mindestens enthaltend ein Copolymeres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 0,1 Gew.-% des Copolymeren enthält.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie Wasser enthält.
15. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem mindestens ein Monomeres der allgemeinen Formel III



worin Z¹ und Z² die oben angegebene Bedeutung haben, und ein Monomeres der allgemeinen Formel V



Copolymeren in der Oberflächenbeschichtung gegenüber seiner ursprünglichen Wasserlöslichkeit oder Wasseremulgierbarkeit verringert.

21. Verwendung eines Fluorcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 14 zur Behandlung von glatten Oberflächen, von Leder, Geweben oder Vliesen.
 22. Verwendung nach Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe oder das Vlies mindestens eine Kunstfaser oder mindestens eine Naturfaser beides enthält.
-
23. Gewebe, Vlies oder Leder, das mit mindestens einem Fluor-Copolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 14 beschichtet ist.

**Copolymers containing fluorine,
method for the production and use thereof**

5 The present invention relates to fluorine-containing copolymers, optionally aqueous compositions comprising such copolymers, processes for producing such copolymers and also the use of such copolymers and compositions for surface treatment for example for treating hard surfaces or for treating textiles.

10

Fluorine-containing polymers are notable for their oil- and water-repellent properties, their high thermal stability and their ability to withstand oxidative influences. Surfaces are frequently coated with
15 fluorine-containing polymers if they are to have favorable properties with regard to soiling, or if soil is to be very easy to remove from thus coated surfaces.

A hitherto unsolved problem with the use of fluorine-
20 containing polymers for coating surfaces is the fact that fluorine-containing polymers are generally not very soluble in water and instead have to be dissolved in halogenated volatile solvents or other organic solvents and be applied therefrom. As a result, how-
25 ever, the polymers are in many situations difficult to apply to surfaces, since the processing of halogenated, volatile solvents is often undesirable for economic and ecological reasons.

30 There are also health reasons which often argue against the use of such halogenated solvents. If the solvents contain halogenated volatile substances, they can be breathed in and damage the lungs. It is also known that direct skin contact with organic solvents or textiles
35 which have been treated with coatings containing organic solvents can also lead to skin irritation and allergies. Especially when such coatings are used to treat textiles which are used for furnishings and

apparel, the use of organic solvents for impregnation can have harmful consequences.

5 In Chemical Abstracts 1997, 739870 (DN 128:14209, Abstract relating to JP 09296134) there is described a pulverulent composition which contains fillers coated with a fluoropolymer. As fluoropolymers there are used copolymers of acrylic or methacrylic esters of fluorinated alcohols with maleic anhydride. The polymers
10 produced by the reported process, however, constitute a mixture of homo- and copolymers, the copolymers having a low molecular weight, a high polydispersity and a considerable variation in their composition. The polymers described are as a whole unsuitable for producing
15 an aqueous solution or emulsion and, what is more, exhibit only inadequate filming properties.

In Chemical Abstracts 1992, 652522 (DN 117:252522, Abstract relating to JP 04120148) there are described
20 fluoropolymers which are polymerized from maleic anhydride and perfluorononyloxyisopropenylbenzene. The polymers described are used for surface coating from a methyl isobutyl ketone solution together with further compounds.

25 In Chemical Abstracts 1992, 216472 (DN 116:216472, Abstract relating to JP 03287615) there is described a polymer which is obtainable by reaction of perfluorooctylethyl methacrylate, maleic anhydride, methyl
30 methacrylate and an initiator in xylene, although (3-aminopropyl)trimethoxysilane is added to the reaction mixture after about 10 hours. The polymer described is used for surface coating from a solution in toluene. The possible solutions recited have in
35 common that maleic anhydride units are introduced above all to improve the adhesion of the fluoropolymers. In the case of CA 1992, 216472 the introduction of trimethoxysilanes, which become bound to the fluoro-

polymer via the maleic anhydride groups as an amide or imide, is said to bring about a chemical fixation.

5 A problem with the polymers described is that in principle they can only be applied from organic solvents.

10 Proposals to meet this disadvantage include for example solutions which utilize emulsions of fluoropolymers in water or aqueous solvents. The disadvantage with these solutions is, however, that such emulsions can often only be obtained in stable form by using large amounts of low molecular weight emulsifiers. Such polymer solutions are described for example in "Grundlagen der
15 Textilveredelung, Handbuch der Technologie, Verfahren und Maschinen" by M. Peter and H.K. Rouette, 13th revised edition; Deutscher Fachverlag, Frankfurt 1989 (see chapter 5 and chapter 7.3.2). However, when such emulsions are used for surface coating, the films which
20 are obtainable are on account of the high emulsifier fraction generally not very resistant to water and exhibit a comparatively high tendency to soil.

25 Another way to produce aqueous emulsions of fluoropolymers is mentioned for example in WO 97/11218. The reference mentions compounds which are obtainable through reaction of a styrene/maleic anhydride copolymer with fluoroalcohols by ring opening and partial esterification of the maleic anhydride. The polymers
30 described can be formulated as aqueous emulsions, but have an unsatisfactory fluorine content. In addition, the scope for varying the ratio of fluorine-containing substituents to carboxyl groups in the disclosed polymers is subject to a restriction to the effect that
35 a ratio beyond 1:1 cannot be achieved. The polymers described in WO 97/11218 are therefore generally unsuitable for producing superior coatings, since it is impossible to achieve a combination of a high fluorine

fraction (up to distinctly above 50 mol% of R_F , R_F = fluorine-containing radicals) with a similar or higher number of hydrophilic carboxyl or carboxylate groups in the manner described there. And there is a further technical disadvantage in that the fluorinated substituents are introduced into the polymer subsequently, with the familiar general disadvantages of a polymer-analogous reaction. Furthermore, the restriction to styrene as a comonomer means that it is generally not possible to produce products having a glass transition temperature in the region of room temperature or below. Moreover, drastic pH conditions are needed for the (dip)baths whereby the fluoropolymers are applied. The pH values in question can vary from 1.5 to 9. Especially pH values below 4 are needed for the polymers to go on to the substrates, and pH values of 2 to 3 are preferred. At pH values below 3, however, surfactants are needed to stabilize the solutions (amount of surfactant 10-100%, preferably 20-50% based on the fluoropolymers).

A further disadvantage of prior art fluorine-containing polymers is that water solubility can essentially no longer be regulated after their production or after an application as a surface coating. This is problematical in particular when a layer comprising a fluoropolymer has to meet particularly high requirements with regard to water resistance.

Owing to the water-, oil- and soil-repellent properties of fluoropolymers, textiles are often subjected to a chemical aftertreatment with fluoropolymers whereby the textile surface is endowed with certain properties, for example an oil- and water-repellent surface coating.

Additional desiderata of textile treatments are coatings which have flame-retardant or biocidal properties, which have a particularly breathable or

non-slip effect or which confer low wrinkling.

A frequent problem with the chemical aftertreatment of textile surfaces is the fact that textiles undergoing
5 cleaning are repeatedly exposed to laundering conditions at high temperatures, high alkalinity, high agitation and high chemical concentrations, often to a stronger degree than would be necessary for cleaning. Therefore, the coatings generally do not have a long
10 service life, but frequently have to be reapplied to the textiles.

Another disadvantage is the property of many impregnants especially for surfaces of textiles that the
15 active component coated onto textiles will absorb into the fabric and the soil-, water- and oil-repellent layer on the fabric surface does not survive long.

To restore the water- and soil-repellent properties of
20 a thus treated fabric, the coating is generally renewed at certain intervals in the case of fabrics where the properties obtained through such a coating are desired. However, this frequently involves the use of compounds which are altogether deemed environmentally harmful, so
25 that each renewal of the coating is associated with ecological disadvantages.

There existed therefore a need for fluoropolymers which have a high fraction of fluorine and are soluble or at
30 least emulsible in halogenated solvents, but also in polar solvents, in aqueous polar solvents or in water. There further existed a need for compositions which comprise such fluoropolymers. There further existed a need for fluoropolymers whose water solubility can be
35 further reduced after a surface has been coated. There also existed a need for a process whereby such fluoropolymers can be produced.

There further existed a need for compositions or dispersions comprising highly fluorinated copolymers where adverse health or environmental influences due to the solvent can be substantially ruled out.

5

There further existed a need for fluorocopolymers which are soluble in water or aqueous polar solvents or in polar organic solvents.

10 There further existed a need for a coating agent for surfaces especially for surfaces of textiles which ideally does not absorb into the coated fabric, but survives for a very long time as a soil-, water- or oil-repellent layer on the fabric surface.

15

There additionally also existed a need for a coating agent for surfaces especially for surfaces of textiles which ideally has no adverse environmental and health effects, so that it can also be applied reversibly without adverse repercussions on health or the environment.

20

There further existed a need for a coating agent whereby soil removal on surfaces, especially on textiles, is facilitated and which is notable for excellent soil-repellent properties.

25

There also existed a need for a process whereby such coating agents can be produced.

30

The present invention therefore had for its object to provide fluoropolymers and preparations comprising such fluoropolymers that meet the abovementioned needs. The invention further had for its object to provide a process whereby such fluoropolymers can be produced.

35

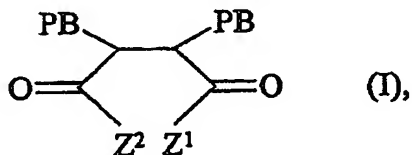
The present invention therefore further had for its object to provide coating agents which meet one or more

of the abovementioned needs. The invention further had for its object to provide a process whereby such coating agents can be produced.

5 It has now been found that copolymers as described in the realm of the following text can have a high fluorine fraction, ensure accurate control of solubility in polar solvents or in an aqueous environment and, when employed as a surface coating, exhibit
10 particularly good water- and soil-repellent properties. It has further been found that the water solubility or water emulsibility of such fluoropolymers, provided they satisfy certain structural conditions, can be further reduced through a simple treatment step, for
15 example after application as a surface coating.

It has further been found that compositions as described in the realm of the following text ensure a simple and safe application of fluorine-containing
20 compounds and lead to surface coatings which exhibit particularly good water- and soil-repellent properties. It has further been found that fluorocopolymers which comprise a nitrogen compound as are described in the realm of the following text are suitable for impreg-
25 nation of textiles and lead to impregnations having excellent properties.

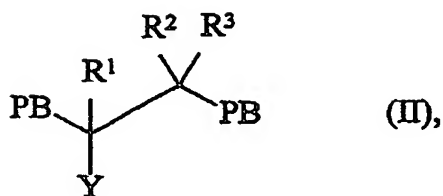
The present invention accordingly provides a fluorine-containing copolymer at least comprising a structural
30 element of the general formula I



wherein PB represents a polymer backbone having con-
35 tinuous covalent C-C bonds, wherein the radicals Z^1 and

Z^2 each independently represent O^-M^+ or $O^-N^+R_4$, where M represents Li, Na or K and R represents H or a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or a radical of the general formula $-(CH_2-CHR'-O-)_mL$, wherein m represents an integer from 1 to about 20 and L represents H, $CH_2-CHR'-NR'_2$ or $CH_2-CHR'-N^+R'_3$, or R represents an amino sugar such as aminosorbitol, β -D-glucopyranosylamine or β -D-glucosamine, or one of the radicals Z^1 and Z^2 represents O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X-R''$, wherein X represents O or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or the radicals Z^1 and Z^2 together represent NR'' , or at least Z^1 or at least Z^2 represents $X-R^N$, wherein X represents O, S or NR' , R^N represents a linear or branched alkyl radical having 2 to 25 carbon atoms and at least one amino group or a cycloalkyl radical having 5 to 25 carbon atoms and at least one amino group, and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X'-R''$, wherein X' represents O, S or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or Z^1 and Z^2 together represent NR or wherein the two radicals Z^1 and Z^2 together represent $N-R^N$, or two or more identical or different structural elements of the general formula I,

and a structural element of the general formula II



5

wherein the radicals R^1 to R^3 represent H or a linear or branched alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, Y represents R or a linear or branched, optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, an optionally fully or partially fluorine-substituted cycloalkyl radical or aryl radical having 6-24 carbon atoms, a radical of the general formula $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, an optionally fully or partially fluorine-substituted alkaryl radical having 7 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted alkoxyalkaryl radical, or two or more identical or different structural elements of the general formula II and wherein at least one structural element of the general formula I or II in the copolymer comprises a fluorine-substituted radical and at least one structural element of the general formula II comprises a fluorine substituent when the copolymer comprises a structural element of the general formula I wherein Z^1 represents O^-M^+ and Z^2 represents OR, wherein R comprises a fluorine substituent and none of the radicals Z^1 or Z^2 represents X-R^{N} in a structural element of the general formula I or the radicals Z^1 and Z^2 together represent N-R^{N} .

30 "Copolymer" as used herein is to be understood as meaning a polymer polymerized from at least two different monomers. An inventive copolymer can be polymerized for example from up to about 10 different monomers. In the realm of a preferred embodiment of the

present invention, an inventive copolymer is polymerized from two to about five and especially from two, three or four different monomers.

5 The term "polymer backbone" (PB) as used herein comprehends cases where a structural element of the general formula I is in the chain end position. In those cases, one of the "PB" variables represents the structural unit at the chain end, which is due to the
10 initiator or the quencher or some other terminating reaction, depending on the initiation and termination of the free-radical polymerization.

A copolymer in an inventive composition has in the
15 realm of the present invention a molecular weight of about 3000 to about 1 000 000. In principle, an inventive composition may also comprise copolymers having a molecular weight above the upper limit or below the lower limit. When the molecular weight is below about
20 3000, however, the filming properties of one of the copolymers deteriorate and when the molecular weight is above 1 000 000, the time needed to dissolve the copolymer may be too long for certain applications.

25 In the realm of a preferred embodiment of the present invention, a copolymer in an inventive composition comprises a molecular weight of about 4000 to about 500 000, for example about 5000 to about 200 000 or about 6000 to about 100 000. Particularly suitable
30 ranges for the molecular weight of the inventive copolymers are for example about 5000 to about 80 000 or about 10 000 to about 25 000.

The term "molecular weight" as used herein is to be
35 understood as meaning the weight average molecular weight (usually abbreviated M_w), unless expressly stated otherwise. The values reported in the realm of the present text are based, unless expressly stated

otherwise, on values determined by GPC measurements. The reported values, as are generally customary in the prior art, constitute relative values relative to narrowly distributed calibrating samples. The measurements, insofar as possible with regard to the monomers used for polymerization, were carried out on the copolymers' polymeric precursors which contain still unhydrolyzed maleic anhydride units in place of the comonomeric building blocks (I). These precursors are (depending on the fraction of R_F -substituted comonomers) soluble for example in a fluorinated solvent such as Freon 113 or in THF, polymers having a high fraction of fluorine-substituted radicals in the polymer ($> 50\%$ by weight of radicals having F in the radical) were measured in Freon 113, F_3C-CF_2Cl , polymers having a lower fraction of fluorine-substituted radicals in the polymer ($< 43\%$ by weight of radicals having F in the radical) were measured in THF. Copolymers having an in-between composition can be measured for example at elevated temperature in THF.

The comparative standard used was either narrowly distributed polystyrene or narrowly distributed polyisoprene samples (for Freon-containing solvents) as obtainable by living anionic polymerization.

The GPC measurements in THF were carried out using a setup comprising a programmable Waters 590 HPLC pump, an arrangement of four Waters μ -Styragel columns (10^6 , 10^4 , 10^3 , 500 \AA) and a Waters 410 refractive index (RI) detector. The flow rate was 1.5 ml/min . Calibration was by means of narrowly distributed polystyrene standards (PSS).

The GPC measurements in Freon were carried out using a setup comprising a programmable Waters 510 HPLC pump, an array of PSS-SDV-XL columns (Polymer Standard Services, PSS, Mainz, $2 \times 8 \times 300 \text{ mm}$, $1 \times 8 \times 500 \text{ mm}$,

particle size 5 μ m), a Polymer Laboratories PL-ELS-1000 detector and a Waters 486 UV (254 nm) detector. The flow rate was 1.0 ml/min. Calibration was by means of narrowly distributed polyisoprene standards (PSS).

5

The polydispersity of a copolymer in an inventive composition is for example less than about 10 and especially less than about 7. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the polydispersity of such a copolymer is less than about 5 and especially less than about 4. Exceptionally, the polydispersity of an inventive copolymer can also be less than about 2.5 and for example less than about 2.

10

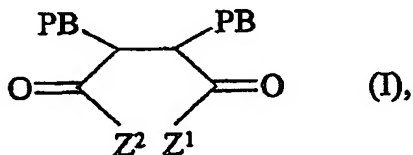
15 An inventive composition may in the realm of the present invention comprise for example just one of the copolymers mentioned above. However, it is similarly envisaged within the realm of the present invention that an inventive composition comprises two or more, for example, three, four or five, different types of the copolymers mentioned above. The term "different types" as used herein relates to the chemical composition of the copolymers or to different molecular weights if the different molecular weights in the case of two polymer types having identical chemical composition would lead to a bimodal distribution of the molecular weights.

20

25

An inventive copolymer comprises at least one structural element of the general formula I

30



wherein PB represents a polymer backbone having continuous covalent C-C bonds and the radicals Z^1 and Z^2

35

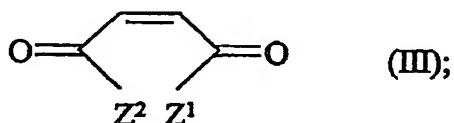
each independently represent O^-M^+ or $O^-N^+R_4$, where M represents Li, Na or K and R represents H or a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or a radical of the general formula $-(CH_2-CHR'-O-)_mL$, wherein m represents an integer from 1 to about 20 and L represents H, $CH_2-CHR'-NR'_2$ or $CH_2-CHR'-N^+R'_3$, or R represents an amino sugar such as aminosorbitol, β -D-glucopyranosylamine or β -D-glucosamine, or one of the radicals Z^1 and Z^2 represents O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X-R''$, wherein X represents O or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or the radicals Z^1 and Z^2 together represent NR'' , or at least Z^1 or at least Z^2 represents $X-R^N$, wherein X represents O, S or NR' , R^N represents a linear or branched alkyl radical having 2 to 25 carbon atoms and at least one amino group or a cycloalkyl radical having 5 to 25 carbon atoms and at least one amino group, and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X'-R''$, wherein X' represents O, S or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or Z^1 and Z^2 together represent NR or wherein the two radicals Z^1 and Z^2 together represent $N-R^N$, or two or more identical or different structural elements of the general formula I.

The term "polymer backbone" as used herein comprehends cases where a structural element of the general formula I is in the chain end position. In those cases, one of the PB variables represents the structural unit at the chain end, which is due to the initiator or the quencher or some other terminating reaction, depending on the initiation and termination of the free-radical polymerization.

When an inventive copolymer comprises more than one structural element of the general formula I, the two or more structural elements of the general formula I may be identical structural elements, i.e., structural elements of identical chemical construction, or different structural elements of the general formula I. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, an inventive copolymer will comprise 1 to about 7 different structural elements of the general formula I, preferably 1, 2, 3 or 4, especially 1 or 2 or 3.

The inventive copolymers are in principle producible by any desired polymerization processes, as long as these polymerization processes lead to the desired polymeric structures. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, however, the inventive copolymers are as more particularly described hereinbelow prepared by free-radical polymerization.

A structural element of the general formula I is preferably incorporated in the inventive copolymer by copolymerization of a compound of the general formula III



wherein Z^1 and Z^2 are each as defined above. In the realm of a free-radical polymerization, the olefinically unsaturated double bond of the compound of the general formula III is opened and incorporated in a polymer backbone (PB).

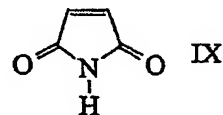
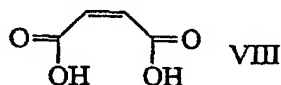
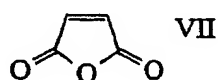
The structural units as per the general formula I may be introduced into the inventive copolymers by using for example compounds of the general formula III wherein one of the radicals Z^1 or Z^2 or both of the radicals represent O^-M^+ or $O^-N^+R_4$. However, it may be preferable in the realm of the present invention to use not the salts as described in the realm of the general formula III but the free acids, for example in order for the polymerization to take place in a hydrophobic (non-aqueous) solvent. In the realm of the present text, therefore, the following description of monomers contemplated for polymerization is to be understood as referring not only to the corresponding alkali metal salts or ammonium salts but also to the free acids, unless expressly stated otherwise.

Useful compounds of the general formula III include in principle maleic acid, the alkali metal or ammonium salts of maleic acid, maleic anhydride and derivatives thereof. Useful derivatives include for example mono- or diesters of maleic acid with suitable monofunctional alcohols and salts thereof, mono- or diamides of maleic acid or cyclomonoamides of maleic acid (maleimides) with ammonia or substituted monoamines. Preferably, in the realm of the present invention, the inventive copolymers are prepared using compounds of the general formula IV which exhibit copolymerization characteristics suitable for producing the inventive copolymers.

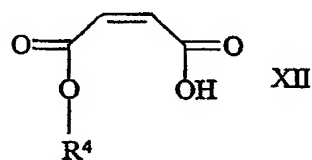
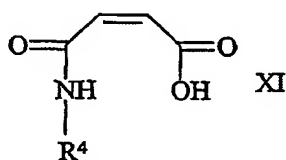
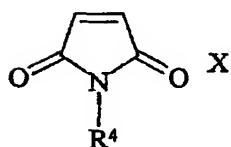
The structural elements as per the general formula I are suitably incorporated in the inventive copolymers

by using for example compounds of the general formula IV wherein Z^1 and Z^2 each independently or together represent $X-R''$, wherein X represents O, N or NH and R'' represents H, a fluorine-substituted linear or branched, saturated alkyl or oxyalkyl radical having 4 to 18 carbon atoms or a fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 6 to 18 carbon atoms or a fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 12 carbon atoms.

The structural elements as per the general formula I are particularly suitably introduced into the inventive copolymers by using compounds of the general formula III which are described by the following general structural formulae VII to XII

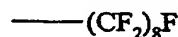
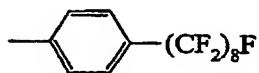


and salts thereof



$-(CH_2)_n-(CF_2)_mF$
where $n = 2, 3$
or 4
 $m = 6$ to 10

$R^4 =$



Derivatives of the compounds mentioned above can likewise be used. Examples of suitable compounds of this kind are maleic acid, maleic anhydride, methylmaleic

anhydride, 2,3-dimethylmaleic anhydride, phenylmaleic anhydride, maleimide, N-methylmaleimide, N-phenylmaleimide, N-benzylmaleimide, N-(1-pyrenyl)maleimide, 2-methyl-N-phenylmaleimide, 4-phenylazomaleinanil, diethyl fumarate, dimethyl fumarate and corresponding higher aliphatic, cycloaliphatic or aromatic fumaric esters such as dioctyl fumarate or diisobutyl fumarate and also fumaronitrile or mixtures of two or more thereof.

10

In the realm of a preferred embodiment of the present invention, an inventive copolymer comprises more than just one structural element of the general formula I.

15 The fraction of the total inventive copolymer which is contributed by structural elements of the general formula I is preferably about 1 to about 50 mol%, especially about 2 to about 50 or about 3 to about 50 mol%. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the fraction of structural elements of the general formula I is chosen such that at least about 5 mol% but preferably more, for example at least about 7 or at least about 10 mol%, of structural units of the general formula I are present in the inventive copolymer. The level of structural elements of the general formula I is preferably for example about 15 to about 50 mol%, especially about 20 to about 50 mol% or about 25 to about 50 mol%. Levels of structural elements of the general formula I that are within these ranges, for example about 30 to about 42 mol% or about 35 to about 39 mol%, are also possible in principle.

In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the composition of the copolymer is chosen such that the copolymer, if appropriate after cleavage of an anhydride and neutralization of the free acid groups from the monomeric building blocks, comprises an adequate number of functional groups O^-M^+ or $O^-N^+R_4$. The

35

number of functional groups O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ should be such that the copolymer is emulsible in water or polar solvents, for example aprotic polar solvents, or mixtures of water and polar solvents, but preferably in water, at least without addition of major amounts of low molecular weight emulsifiers. Preferably, an inventive copolymer is emulsible by addition of less than about 5% by weight or less than about 3% by weight or less than about 1% by weight of low molecular weight emulsifiers, or even self-emulsible or is essentially molecularly soluble in one of the abovementioned solvents or solvent mixtures.

The fraction of structural units which comprise at least one functional group O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ is for example at least about 2%, based on the total number of structural units in the inventive copolymer, but preferably the number is higher and is at least about 5, 10, 15 or at least about 20%. The inventive copolymers for example comprise particularly good solubility when the number of structural units having at least one functional group O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ is more than about 20%, for example more than about 25, 30, 40 or more than about 45%.

The water solubility and also the filming properties of the inventive polymers can also be controlled for example through a suitable choice for the R radicals. For instance, the water solubility can be controlled through the incorporation of suitable R radicals, R being a radical of the general formula $-(CH_2-CHR'-O-)_mL$, wherein R' represents H a linear or branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, m represents an integer from 1 to about 20, especially about 1 to about 10 or about 1 to about 5, and L represents H, $CH_2-CHR'-NR'_2$ or $CH_2-CHR'-N^+R'_3$ and R represents an amino sugar such as aminosorbitol, β -D-glucopyranosylamine or β -D-glucosamine. The fraction of R radicals which

represent a radical of the general formula
 $-(CH_2-CHR'-O-)_mL$, wherein R' represents H a linear or
 branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, m
 represents an integer from 1 to about 20, especially
 5 about 1 to about 10 or about 1 to about 5, and L
 represents H, $CH_2-CHR'-NR'_2$ or $CH_2-CHR'-N^+R'_3$ or
 represents an amino sugar such as aminosorbitol,
 β -D-glucopyranosylamine or β -D-glucosamine, is 0 to 4,
 for example 1, 2 or 3, per structural unit comprising
 10 at least one functional group or $O^-N^+R_4$.

In the realm of a further preferred embodiment of the
 present invention, an inventive copolymer comprises at
 least one structural element of the general formula I
 15 wherein PB represents a polymer backbone having
 continuous covalent C-C bonds, at least Z^1 or at least
 Z^2 represents $X-R^N$, wherein X represents O, S or NR' , R'
 represents H a linear or branched alkyl radical having
 1 to 24 carbon atoms, R^N represents a linear or
 20 branched alkyl radical having 2 to 25 carbon atoms and
 at least one amino group or a cycloalkyl radical having
 5 to 25 carbon atoms and at least one amino group, and
 the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X'-R''$, wherein
 X' represents O, S or NH and R'' represents H, an
 25 optionally fully or partially fluorine-substituted
 linear or branched, saturated or unsaturated alkyl
 radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally
 fully or partially fluorine-substituted saturated or
 unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical
 30 having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or
 partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical
 having 6 to 24 carbon atoms or represents R, or Z^1 and
 Z^2 together represent NR or wherein the two radicals Z^1
 and Z^2 together represent $N-R^N$.

35

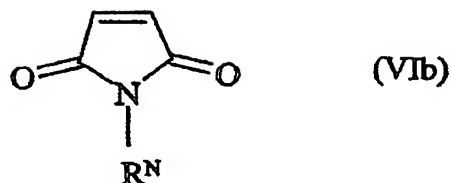
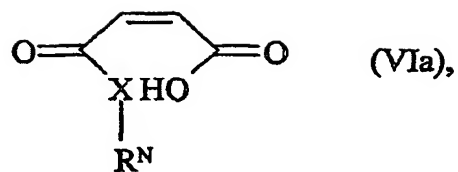
An inventive copolymer can comprise such structural
 elements of the general formula I in addition to
 further structural elements of the general formula I,

for example the structural elements of the formula I which were mentioned above. However, it is likewise possible for an inventive copolymer to comprise the lastmentioned structural elements of the general formula I as sole structural elements of the general formula I.

Copolymers having the lastmentioned structural elements of the general formula I are particularly useful for surface treatment of fabrics, webs or textiles.

The lastmentioned structural elements as per the general formula I are suitably introduced into the inventive copolymers using compounds of the general formula III wherein Z^1 and Z^2 , as well as having the abovementioned meanings, may additionally combine to represent O. In this case, an inventive copolymer will comprise for example structural elements of the general formula I wherein at least Z^1 or at least Z^2 represents $X-R^N$ or the two radicals Z^1 and Z^2 together represent $N-R^N$ and structural elements of the general formula I wherein the two radicals Z^1 and Z^2 together represent O. In principle, the abovementioned compounds of the general formula III are therefore maleic anhydride or compounds from the class of the maleic anhydride derivatives.

When in the realm of an inventive copolymer at least one of the radicals Z^1 or Z^2 represents $X-R^N$ or the two radicals Z^1 and Z^2 together represent $N-R^N$, the structural elements as per the general formula I are suitably introduced into the inventive copolymers using for example compounds of the general formula VIa and VIb



wherein X and R^N are each as defined above. The radical R^N is in this case a radical which bears at least one amino group.

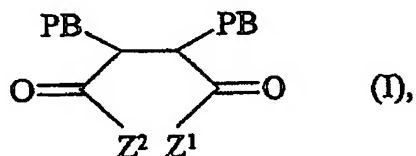
"Amino group" as used herein is to be understood as meaning in connection with the R^N radical mentioned a nitrogen atom which is bound covalently to at least one alkyl group. Such a nitrogen atom, as well as the covalent bond to an alkyl group, may additionally bear two hydrogen atoms for example. However, it is similarly possible for such a nitrogen atom to additionally comprise one or more further covalent bonds to alkyl groups. It is yet further similarly possible for such a nitrogen atom to be part of a mono- or polycyclic system and accordingly to partake with two or three bonds in corresponding cyclic systems. Furthermore, a nitrogen atom designated as an "amino group" herein can bear a positive charge produced for example by addition of a proton or by alkylation (quaternization).

Examples of suitable amino groups are amino groups of the general construction $-NH(Alk)$ or $-N(Alk)_2$, wherein Alk represents a linear or branched alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, especially methyl or ethyl.

In the realm of a preferred embodiment, an inventive copolymer bears a radical R^N having an N,N-dialkylamino function, especially an N,N-dimethylamino function. In the realm of a further preferred embodiment of the present invention, the radical R^N is a linear alkyl radical having 2 to about 8 and especially 2, 3, 4 or 5 carbon atoms.

In the realm of a preferred embodiment of the present invention, an inventive fluorine-containing copolymer comprises

- 5 a) a structural element of the general formula I

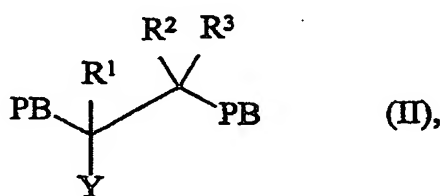


wherein PB represents a polymer backbone having
 10 continuous covalent C-C bonds, at least Z¹ or at
 least Z² represents X-R^N, wherein X represents O, S
 or NR', R' represents H a linear or branched alkyl
 radical having 1 to 24 carbon atoms, R^N represents
 15 a linear or branched alkyl radical having 2 to 25
 carbon atoms and at least one amino group or a
 cycloalkyl radical having 5 to 25 carbon atoms and
 at least one amino group, and the remaining
 radical Z¹ or Z² represents X'-R'', wherein X'
 20 represents O, S or NH and R'' represents H, an
 optionally fully or partially fluorine-substituted
 linear or branched, saturated or unsaturated alkyl
 radical having 1 to 18 carbon atoms or an option-
 ally fully or partially fluorine-substituted
 25 saturated or unsaturated mono- or polycyclic
 cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or
 an optionally fully or partially fluorine-
 substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24
 carbon atoms or represents R, or Z¹ and Z² together
 30 represent NR or wherein the two radicals Z¹ and Z²
 together represent N-R^N, and

- b) optionally a structural element of the general
 formula I comprising at least one structural
 element of the general formula I wherein the
 35 radicals Z¹ and Z² each independently stand with

O⁻M⁺ or O⁻N⁺R₄, wherein M represents Li, Na or K and R represents H or a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or a radical of the general formula -(CH₂-CHR'-O-)_mL, wherein R' represents H or a linear or branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, m is an integer from 1 to about 20 and L represents H, CH₂-CHR'-NR'₂ or CH₂-CHR'-N⁺R'₃ or R represents an amino sugar, or one of the radicals Z¹ and Z² represents O⁻M⁺ or O⁻N⁺R₄ and the remaining radical Z¹ or Z² represents X'-R'', wherein X' represents O or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or Z¹ and Z² together represent NR, and

c) a structural element of the general formula II



25

wherein the radicals R¹ to R³ represent H or a linear or branched alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, Y represents R or a linear or branched, optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, an optionally fully or partially fluorine-substituted cycloalkyl radical or aryl radical having 6-24 carbon atoms,

30

a radical of the general formula $C(O)OR$, an optionally fully or partially fluorine-substituted alkaryl radical having 7 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted alkoxyalkaryl radical, or two or more identical or different structural elements of the general formula II and wherein at least one structural element of the general formula II comprises a fluorine substituent if no structural element of the general formula I comprises a fluorine substituent.

An inventive copolymer may in the realm of the present invention bear for example just one structural element of the general formula I type designated above under a), the designation "type" relating to the chemical constitution of the structural element. However, it is similarly possible for an inventive copolymer to bear two or more different types of structural elements of the general formula I type designated under a), for example 3, 4 or 5. Preferably, an inventive copolymer in the realm of the present invention comprises just 1 or 2 structural elements of the general formula I type designated above under a).

The fraction of inventive copolymer which is attributable to structural elements of the general formula I type designated above under a), based on the number of monomers contributing to the copolymer, is for example about 1 to about 50 mol%, especially about 2 to about 50 or about 3 to about 50 mol%. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the fraction of structural elements of the general formula I type designated above under a) is chosen such that at least about 5 mol%, but preferably more, for example at least about 7 or at least about 10 mol% of structural units of the general formula I type designated above under a) are present in the inventive

copolymer. Preferably, the level of structural elements of the general formula I type designated above under a) is for example about 15 to about 50 mol%, especially about 20 to about 50 mol% or about 25 to about 50 mol%.

- 5 Levels of structural elements of the general formula I type designated above under a) that are within these ranges, for example about 30 to about 42 mol% or about 35 to about 39 mol%, are also possible in principle.
- 10 The introduction of the structural elements of the general formula I type designated above under a) is accomplished in different ways. For instance, compounds can be copolymerized which without further reaction or optionally after protonation or quaternization lead to
- 15 an inventive polymer. This method therefore involves reacting compounds with each other which are essentially identical to the above-described structural elements except for the olefinically unsaturated and free-radically polymerizable double bond present in
- 20 such a compound.

However, it is similarly possible to construct the inventive copolymers initially from compounds which do not as yet have the final structure of the structural elements of the general formula I type designated above under a), but first have to be converted into these structural elements in the realm of a polymer-analogous reaction.

- 30 For this it is in principle possible to use all free-radically polymerizable compounds which, in the realm of a polymer-analogous reaction, are capable of reacting with compounds of the $X-R^N$ type to form a structural element of the general formula I type designated
- 35 above under a). Maleic anhydride is particularly suitable.

Such a copolymer with maleic anhydride units can

subsequently be converted into structural elements of the general formula I type designated above under a) in the realm of a polymer-analogous reaction with appropriate compounds.

5

The structural elements of the general formula I type designated above under a) are suitably introduced into the corresponding copolymers comprising maleic anhydride units using for example N,N-dimethyl-
10 aminoethanol, N,N-dimethylethylenediamine, ethylenediamine, N,N-diethylaminoethanol, 3-dimethylamino-1-propylamine or N,N-diethylethylenediamine.

Suitable reactions and reagents for introducing the
15 further structural elements of the general formula I type described above under a) will be known to one skilled in the art and can for example be introduced into the copolymers analogously to the pattern described here.

20

An inventive copolymer can in the realm of the present invention comprise for example structural elements of the type designated above under a). In the realm of such an embodiment of the present invention, the
25 composition of the copolymer is chosen such that the fraction of structural elements of the general formula I comprises an about 40 to about 100% fraction of structural elements of the general formula I type designated under a), for example an about 60 to about
30 95% fraction and more preferably an about 80 to about 90% fraction. However, it is similarly contemplated according to the present invention that an inventive copolymer contains no structural elements of the type designated above under a).

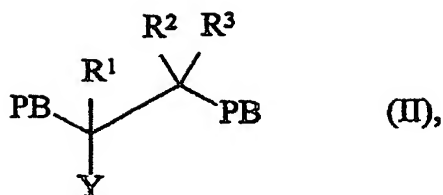
35

In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the composition of the inventive copolymer is chosen such that the copolymer, if appropriate after

cleavage of an anhydride and neutralization of the free acid groups from the monomeric building blocks, comprises an adequate number of functional groups O^-M^+ or $O^-N^+R_4$. The number of functional groups O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ should be such that the copolymer is emulsible in water or polar solvents, for example aprotic polar solvents, or mixtures of water and polar solvents, but preferably in water or in the above-described solvent mixture of water and at least one water-miscible alcohol, at least without addition of major amounts of low molecular weight emulsifiers. Preferably, an inventive copolymer is emulsible by addition of less than about 5% by weight or less than about 3% by weight or less than about 1% by weight of low molecular weight emulsifiers, or even self-emulsible or is essentially molecularly soluble in one of the abovementioned solvents or solvent mixtures.

The fraction of structural units which comprise at least one functional group O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ is for example at least about 2%, based on the total number of structural units in the inventive copolymer, but preferably the number is higher and is at least about 5, 10, 15 or at least about 20%. The inventive copolymers for example comprise particularly good solubility when the number of structural units having at least one functional group O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ is more than about 20%, for example more than about 25, 30, 40 or more than about 45%.

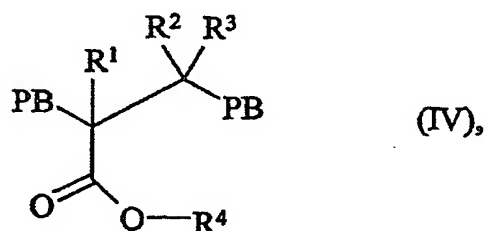
As well as a structural unit as per the general formula I, an inventive copolymer further comprises at least one structural unit as per the general formula II



wherein the radicals R^1 to R^3 represent H or a linear or branched alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, Y represents R or a linear or branched, optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, an optionally fully or partially fluorine-substituted cycloalkyl radical or aryl radical having 6-24 carbon atoms, a radical of the general formula $\text{C}(\text{O})\text{OR}$, an optionally fully or partially fluorine-substituted alkaryl or alkoxyaryl radical having 7 to 24 carbon atoms in total or an optionally fully or partially fluorine-substituted alkoxyalkaryl radical.

Preferably, the radical R^1 in the realm of the present invention represents H or CH_3 and the radicals R^2 and R^3 represent H.

In the realm of a preferred embodiment of the present invention, an inventive copolymer comprises at least one structural element of the formula IV

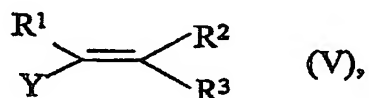


wherein PB, R^1 , R^2 , R^3 are each as defined above and R^4 represents R, especially the R" radicals designated as fluorine substituted in the realm of the description part.

In the realm of a further preferred embodiment of the present invention, an inventive copolymer comprises more than just one structural element of the general formula II. The fraction of total inventive copolymer which is attributable to structural elements of the general formula II is preferably about 50 to about 99 mol%, especially about 50 to about 95 or about 55 to about 85 mol%. There are for example suitable copolymers whose levels of structural elements of the general formula II are about 98 to 52 mol% or about 95 to about 55 mol% or about 90 to about 60 mol%.

A structural element of the general formula I is, as explained above, preferably introduced into the inventive copolymer by free-radical copolymerization. For example, a structural element of the general II is introduced into the inventive copolymer by copolymerization of a compound of the general formula V

20



wherein Y, R¹, R² and R³ are each as defined above. In the realm of the free-radical polymerization, the olefinically unsaturated double bond of the compound of the general formula V is opened and incorporated in a polymer backbone (PB). As to the meaning of PB, reference is made to the explanation given above.

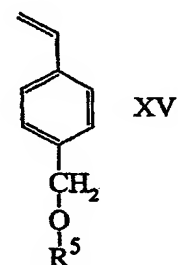
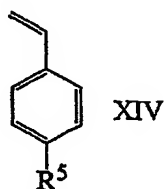
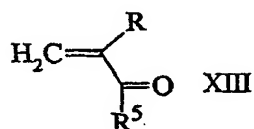
Compounds of the general formula V which in the realm of the present invention are suitable for preparing the inventive copolymers suitably include in principle all appropriate monomers which are copolymerizable with a compound of the general formula III or IV. Preferably, however, the inventive copolymers should be prepared using compounds of the general formula V which do not

contribute to increased polarity on the part of the copolymer. Particularly suitable compounds of the general formula V are therefore substantially apolar monomers, especially olefins, esters of acrylic acid or methacrylic acid or styrenes. Useful compounds of the general formula V include for example compounds having silyl or fluoroalkyl groups such as trimethylsilyl methacrylate, 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, 2,2,3,3-tetra-
 5 fluoropropyl methacrylates, 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate, 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate, 2,2,2-trifluoroethyl acrylate, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate, 1,1,1,3,3,3-
 10 hexafluoroisopropyl acrylate, 2-fluorostyrene, 3-fluorostyrene, 4-fluorostyrene, 3-(trifluoromethyl)styrene, 3,5-bis(trifluoromethyl)-styrene or vinyl ethers having long fluorinated side chains.

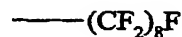
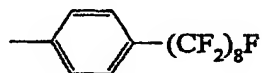
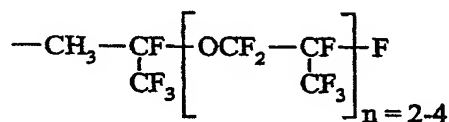
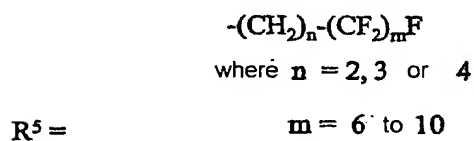
20
 When the inventive copolymer contains at least one structural element of the general formula I that comprises a fluorine substituent, the inventive copolymers may be prepared using compounds of the general formula V which bear no fluorine substituents.
 25 However, it is similarly possible, and contemplated, according to the present invention that an inventive copolymer bear structural elements of the general formula II which comprises fluorine substituents. In this case, such structural element of the general formula II is inserted using compounds of the general formula V which in turn bear fluorine substituents. Compounds of the general formula V which bear such fluorine substituents can be used exclusively. However,
 30
 35 it is likewise possible to use mixtures of two or more compounds of the general formula V, in which case not all compounds of the general formula V bear a fluorine substituent. This provides accurate control of the

fluorine content and also of the glass and melt transitions and hence also of the solubility and the surface activity of the inventive copolymers.

- 5 A preferred embodiment of the present invention utilizes compounds of the general formula V which are fluorine-substituted esters of acrylic acid or fluorine-substituted esters of methacrylic acid or fluorine-substituted styrenes. Particularly suitable
10 compounds in the realm of the present invention have the general formulae XIII to XV



R = H, CH₃



- 15 wherein R and R⁵ are each as defined above.

A requirement in the realm of the present invention is that at least one structural element of the general formula I or II in the copolymer comprise a fluorine-substituted radical. However, it is similarly possible,
20 and contemplated, in the realm of the present invention that an inventive copolymer, as well as at least one

structural element of the general formula I or of the general formula II that comprises no fluorine substituent, additionally contains structural elements of the general formula I or of the general formula II that comprise no fluorine substituents. Such structural elements can be incorporated in the inventive copolymer by for example using the copolymerization compounds of the general formula IV or V whose radicals Z^1 , Z^2 or Y bear no fluorine substituent. Suitable compounds of this type are for example the compounds of the general formulae VII to XV as depicted above, although the fluorine-substituted R^5 radicals are replaced by corresponding R^5 radicals without fluorine substituents. Suitable R^5 radicals are for example the R^5 radicals recited in the abovementioned formulae where fluorine is replaced by H in each case.

Copolymers which are particularly suitable in the realm of the present invention comprise for example structural elements of the general formula I which are derived from compounds of the general formula VII, VIII or IX. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, inventive copolymers comprise structural elements which are derived from a compound of the general formula VIII.

In the realm of a further preferred embodiment of the present invention, an inventive copolymer, as well as one of the abovementioned structural elements, further comprises a structural element of the general formula II that is derived from a compound of the general formula XIII and comprises a fluorine-substituted radical R^4 .

In the realm of a further preferred embodiment of the present invention, an inventive copolymer comprises structural elements of the general formula I which are derived from compounds of the general formula VIII and

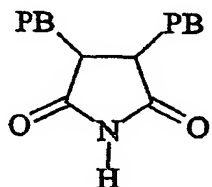
XI, wherein the radical R^5 comprises fluorine substituents. Preferably, in the realm of the present invention, these structural elements are used in combination with structural elements of the general formula II which are derived from a compound of the general formula XIII, XIV or XV, especially XIII or XV.

To avoid the abovementioned disadvantages with regard to too low fluorine content and lack of influence over the water solubility of the inventive copolymers, an inventive copolymer has to comprise at least one structural element of the general formula II having a fluorine substituent when the copolymer contains a structural element of the general formula I wherein Z^1 represents OH and Z^2 represents OR, wherein R comprises a fluorine substituent unless the copolymer comprises no structural element of the class identified above under a).

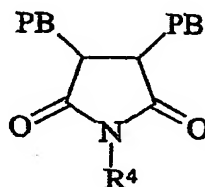
The inventive copolymers have a fluorine content which endows surface coatings produced from such copolymers with very good resistance to hydrophilic or hydrophobic compounds, for example water or oil, and very good soil-repellent properties with regard to hydrophilic and hydrophobic soils. The fluorine content of the inventive copolymers is preferably at least about 58% by weight or at least about 52% by weight when the fluorine substituents are introduced not only via compounds of the general formula I and of the general formula II or for example about 10 to about 40% by weight when the fluorinated substituents are introduced solely through compounds of the general formula I.

A particular class of inventive copolymers is constituted by those copolymers which contain a structural element of the general formula I wherein both the radicals Z^1 and Z^2 represent $O^-N^+H_4$ or one of the radicals Z^1 or Z^2 represents $HN-R$ and the remaining

radical represents $O^-N^+H_4$. Copolymers of this type have by virtue of the ionic groups good emulsibility or solubility in water or aqueous solvents, although the sensitivity of the copolymers to water or aqueous solvents can be reduced after the copolymer has been applied, for example as surface coatings. When such copolymers are deposited on a surface from aqueous solution or emulsions and the resultant layer is dried and thermally treated, these structural elements may by detachment of ammonia and water be converted into structural elements of the general formula XVI or XVII



XVI



XVII

wherein R^4 is as defined above and the general formula XVI depicts the specific case of $R^4 = H$. The general formula XVI and XVII depict structural elements of the general formula I wherein the radicals Z^1 and Z^2 together represent NR. However, these structural elements no longer make any contribution to the solubility or emulsibility of the inventive copolymer in water, aqueous solvents or polar organic solvents, dramatically reducing the sensitivity to the solvents mentioned of a surface coating consisting of or containing such a copolymer.

The inventive copolymers, provided they have functional groups O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ for example, possess good emulsibility or solubility in water or aqueous solvents. For instance, at least about 0.1% by weight of an inventive copolymer, but preferably more than 0.1% by weight, for example at least about 0.5% by weight or at least about 1% by weight, are emulsible in water or aqueous solvents by addition of less than 5% by weight of low molecular weight emulsifiers,

preferably by addition of less than 3% or less than 1% by weight of low molecular weight emulsifiers and more preferably without low molecular weight emulsifiers such that such emulsions remains stable for a period of
5 more than 24 hours, preferably more than 48 hours and preferably more than one week.

The inventive polymers can therefore be dissolved or emulsified in water without addition of a low molecular
10 weight emulsifier for example. Binary copolymers of maleic anhydride and a fluorine-substituted methacrylate (>40 mol% of maleic anhydride) can be made into stable aqueous emulsions having a solids fraction of 50%.

15 Low molecular weight emulsifiers can be used as a further assistant. They may improve filming to form uniformly thick and homogeneous films. Anionic, cationic and nonionic surfactants are suitable in particular. Cationic surfactants based on quaternary ammonium compounds should be used at most in molar amounts which are below the carboxylate group contents of the inventive polymers. More particularly, surfactants having a fluorine substituent or a siloxane
20 substituent as a hydrophobic constituent can improve filming.

Filming and also emulsibility is further improvable according to the present invention by adding a high-
30 boiling organic component. Examples are perfluorinated ethers or cyclosiloxanes, ketones, alcohols or esters or mixtures of two or more thereof. These components are preferably added in fractions which are less than the weight fraction of the polymer in the emulsion, preferably less than 80% by weight, based on the weight
35 fraction of the polymer in the emulsion.

In the realm of a particularly preferred embodiment of

the present invention, inventive copolymers have a water solubility of at least about 0.1% by weight, but preferably a superior water solubility of at least about 0.5% or at least about 1% by weight. The water solubility upper limit is about 75% by weight, for example about 70%, 65%, 60% or 55% by weight. Suitable polymers have for example a water solubility of about 5% to about 60% or about 10% to about 50% or about 15% to about 45% or about 20% to about 40% or about 35% to about 35% by weight, and the water solubility of an inventive polymer can in principle be between upper and lower limits freely chosen within the realm of the disclosure content of the present text.

As well as one or more structural elements as per the general formula I and one or more structural elements as per the general formula II, an inventive copolymer may comprise further structural elements as obtainable from the incorporation of compounds having at least one olefinically unsaturated double bond in the inventive copolymer in the realm of the polymerization reaction leading to the inventive copolymer. For instance, an inventive copolymer may for example contain structural elements as obtainable from the incorporation of nonfluorinated styrenes, acrylates, methacrylates, α -olefins and the like.

In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the fraction of such structural elements in an inventive copolymer is up to about 50% (based on the total number of structural elements in the copolymer), for example up to about 20% or up to about 10%.

Examples of further comonomers which are particularly suitable for incorporation of further structural elements of the abovementioned kind are methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, n-butyl

methacrylate, isobutyl methacrylate, t-butyl
methacrylate, n-pentyl methacrylate, isopentyl
methacrylate, n-hexyl methacrylate, isohexyl
methacrylate, n-heptyl methacrylate, isoheptyl
5 methacrylate, n-octyl methacrylate, isooctyl
methacrylate, lauryl methacrylate, tridecyl
methacrylate, 2-(methacryloyloxy)ethyl caprolactone,
2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl
methacrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, ethylene
10 glycol methyl ether methacrylate, 2-(dimethylamino)-
ethyl methacrylate, 2-(diethylamino)ethyl methacrylate,
glycidyl methacrylate, benzyl methacrylate, stearyl
methacrylate, acrylic acid, methyl acrylate, ethyl
acrylate, propyl acrylate, isopropyl acrylate, n-butyl
15 acrylate, isobutyl acrylate, t-butyl acrylate, n-pentyl
acrylate, isopentyl acrylate, n-hexyl acrylate,
isohexyl acrylate, n-heptyl acrylate, isoheptyl
acrylate, n-octyl acrylate, isooctyl acrylate, lauryl
acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 3,5,5-trimethylhexyl
20 acrylate, isodecyl acrylate, octadecyl acrylate,
isobornyl acrylate, vinyl acrylate, 2-hydroxyethyl
acrylate, hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl
acrylate, ethylene glycol methyl ether acrylate,
di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate,
25 2-(dimethylamino)ethyl acrylate, 2-(dipropylamine)-
propyl methacrylate, di(ethylene glycol)-2-ethylhexyl
ether acrylate, 2-(dimethylamino)ethyl acrylate,
stearyl acrylate, acrylonitrile, acrylamide, styrene,
 α -methylstyrene, trans- β -methylstyrene, 2-methyl-
30 1-phenyl-1-propene, 3-methylstyrene, 4-methylstyrene,
 α -2-dimethylstyrene, 4-tert-butylstyrene, 2,4-dimethyl-
styrene, 2,5-dimethylstyrene, 2,4,6-trimethylstyrene,
4-vinylbiphenyl, 4-vinylanisole, 4-ethoxystyrene,
2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, vinyl chloride,
35 vinylidene chloride, vinyl acetate, N-vinylpyrrolidone
or vinyl fluoride or mixtures of two or more thereof.

The inventive copolymers may contain the structural

elements of the general formula I and of the general formula II in the polymer backbone substantially in any desired order, for example in block or random distribution or alternately. However, it is preferable according to the present invention for the inventive copolymers to contain the structural elements of the general formula I and of the general formula II in the polymer backbone in random distribution or alternately. For instance, the structural elements of the general formula I may be isolated from each other substantially by at least one structural element of the general formula II or some other monomer as listed above. Segments in which the structural elements of the general formula I alternate with another structural element, for example a structural element of the general formula II or a structural element formed from one of the monomers enumerated above, may be present in the polymer backbone of an inventive polymer in any desired order for example in block or random distribution.

In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the inventive copolymers comprise the functional groups O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ in very uniform distribution across the entire polymer backbone. Preferably, a sequence of ten structural elements in the polymer backbone comprises at least one structural element which contains one of the functional groups indicated. Of particular suitability are inventive copolymers in which a sequence of not more than eight or not more than five structural elements comprises at least one such functional group.

The inventive copolymers can in principle be prepared in any desired manner as long as an appropriate polymerization process leads to the desired polymers. For instance, the inventive copolymers can be prepared by simple reaction in a reaction vessel of the monomers

which partake in the polymer reaction by the monomers already being present in the reaction vessel at the start of the polymerization in an initial charge composition corresponding to the composition planned
5 for the copolymer.

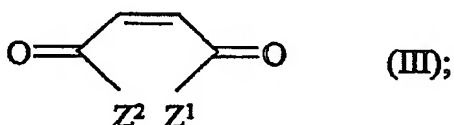
This approach, leads to the inventive polymers in particular when the copolymerization parameters of the monomers involved have been adapted to each other such
10 that the resultant polymers have a substantially identical compositions. This approach is for example successful when one of the monomeric components involved is styrene and the other monomeric component involved is maleic anhydride.

15 In certain cases, however, a different approach should be chosen to prepare the inventive polymers. This is necessary in particular when the monomers involved in the polymerization have copolymerization parameters
20 such that they are more likely to form homopolymers and substantially no copolymers are formed in the realm of the copolymerization. For instance, copolymers of acrylate or methacrylate esters and maleic anhydride or its derivatives cannot be produced in unitary form in
25 the above-described simple manner by a "one-pot reaction" where the components involved in the reaction are already present at the start of the reaction. In this case, a different reaction path has to be adopted to prepare the inventive copolymers.

30 It has been determined in the realm of the present invention that copolymers of acrylate or methacrylate esters and maleic anhydride or its derivatives are obtainable when, during the polymerization reaction,
35 the maleic anhydride or its derivatives are present in excess and the acrylate or methacrylate ester is metered into the reaction vessel in the course of the polymerization such that a substantially constant ratio

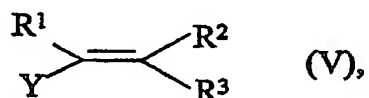
of the mutually reacting components is present throughout the entire polymerization reaction.

The present invention accordingly also provides a process for producing an inventive copolymer, said process comprising at least one monomer of the general formula III



10

wherein Z^1 and Z^2 are each as defined above, and a monomer of the general formula V



15

wherein R^1 , R^2 , R^3 and Y are each as defined above, being copolymerized, wherein the compound or compounds of the general formula IV are present in excess during the copolymerization and the compound or compounds of the general formula V are added dropwise to the reaction mixture during the copolymerization.

Preferably, the feeding of the compound or compounds of the general formula V during the copolymerization in the realm of the inventive process is effected such that a substantially constant ratio of the mutually polymerizing monomers is present throughout the entire polymerization reaction. A corresponding process and its implementation are described hereinbelow.

30

As already explained above, the inventive polymers can be prepared using compounds of the general formula III and V which bear no functional group O^-M^+ or $\text{O}^-\text{N}^+\text{R}_4$. This is even preferable in the realm of the present

invention in many cases. In these cases, a polymer produced according to an inventive process has to be provided with appropriate functional groups O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ for solution or emulsions in water. When a
5 polymer produced in the realm of the inventive process bears anhydride groups for example, appropriate functional groups O^-M^+ or $O^-N^+HR_4$ can be introduced into the polymer by the anhydride group being opened by water and the resulting acid groups being neutralized by a
10 basic alkali metal compound or an ammonium compound. Accordingly, polymers bearing acid groups are neutralized with a basic alkali metal compound or an ammonium compound before or during a solution or emulsion in water.

15 Any basic alkali metal compound is in principle suitable for neutralizing, but the hydroxides especially. Suitable are for example lithium hydroxide, sodium hydroxide or potassium hydroxide in the form of their
20 aqueous solutions. However, ammonium compounds and ammonia especially are particularly suitable and, in the realm of the present invention, preferred. The basic alkali metal compounds or the ammonium compounds are used for organization in the form of their aqueous
25 solutions, the concentration of the aqueous solutions being preferably about 0.1% to about 50% by weight and especially about 0.5% to about 10% by weight.

The inventive copolymers are useful for producing
30 compositions, especially for producing aqueous compositions.

The present invention accordingly also provides a composition at least comprising water and an inventive
35 copolymer or a copolymer produced according to an inventive process.

Such a composition preferably comprises water.

An inventive composition will in such a case comprise for example about 10% to about 99.99% by weight or about 20% to about 99% by weight of water, depending on
5 the field of use of the composition and on the type of the copolymer present in the composition. Suitable compositions have for example a level of inventive copolymer that is in the range from about 0.1% to about 40% by weight, for example in the range from about 0.5%
10 to about 30% by weight or from about 1% to about 20% by weight. When an inventive composition is contemplated to be used as a cream or paste, the level of inventive polymers may exceed the values mentioned and be for example up to about 80% or up to about 70% by weight,
15 for example up to about 60%.

As well as water and one of the abovementioned copolymers or a mixture of two or more thereof, an inventive composition may for example further comprise at least
20 one water-miscible alcohol. With such aqueous-alcoholic solutions or dispersions, the easy and safe handling during application has an advantageous effect on the coating of surface, for example through a simple spraying of the dispersion on the surface to be treated. In
25 addition, particularly uniform layer formation is to be observed.

A preferred solvent mixture in this context consists of water and at least one alcohol. Any desired mixtures of
30 water and one or more different alcohols can be used in principle provided the copolymer or the mixture of two or more copolymers can be dissolved or dispersed in the solvent mixture in a sufficient amount.

35 Preferred alcohols in the realm of an inventive composition have a water solubility of at least 1 g/l, but preferably at least about 10 or at least about 30 g/l. Suitable alcohols have 1 to about 6 OH groups,

especially about 1, 2 or 3 free OH groups, which can be primary, secondary or tertiary but are preferably primary. Particularly suitable alcohols include linear or branched, saturated or unsaturated or cyclic
5 alcohols having 1 to about 10 carbon atoms, especially linear or branched mono-, di- or triols having 1 to about 6 carbon atoms. Alcohols which are particularly suitable in the realm of a preferred embodiment of the present invention are ethanol, n-propanol, isopropanol,
10 n-butanol, isobutanol, ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, dipropylene glycol, dibutylene glycol, glycerol or trimethylolpropane or mixtures of two or more of the alcohols mentioned above. Also suitable are ether alcohols as
15 obtainable by etherification of one of the abovementioned diols or triols with one of the abovementioned monoalcohols. Particularly suitable are the etherification products of ethylene glycol with ethanol, propanol or butanol, especially ethylene glycol mono-
20 butyl ether (butylglycol).

It has additionally been determined that particularly good results are obtainable through the use of a mixture of at least one monoalcohol and at least one
25 ether alcohol. Particularly suitable mixtures here are mixtures of ethanol, n-propanol or isopropanol or a mixture of two or more thereof and ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monopropyl ether or butylene glycol monoethyl ether or a mixture of two or
30 more thereof, especially mixtures of ethanol and butyl glycol.

When a mixture of monoalcohols and polyols or ether alcohols is employed in the realm of the present
35 invention, the weight ratio of monoalcohols to polyols or ether alcohols will be about 1:100 to about 100:1. It will frequently be advantageous for the monoalcohols to be present in excess in such a mixture. The weight

ratio of monoalcohols to polyols or ether alcohols is therefore preferably about 15:1:100 to about 1.1:1, especially about 7:1 to about 1.2:1 or about 4:1 to about 2:1. Particular preference is given to a mixture
5 of ethylene glycol and butyl glycol in a ratio of about 1.2:1 to about 5:1, for example about 1.2:1 to about 2:1 or about 2:1 to about 4:1.

Altogether, the solvent mixture of water and water-
10 miscible alcohol or a mixture of two or more water-miscible alcohols may comprise water in an amount from about 5% to less than 100% by weight, for example in an amount from about 10% to about 99.9% or about 20% to about 95% or about 30% to about 90% or about 35% to
15 about 85% or about 40% to about 80% or about 45% to about 75% by weight.

An inventive composition comprises for example about 20% to about 99.99% by weight of the abovementioned
20 solvent mixture, depending on the field of use of the composition and the type of copolymer present in the composition. Suitable compositions have for example a copolymer content in the range from about 0.01% to about 40% by weight, for example about 0.05% to about
25 30% by weight or about 0.1% to about 20% by weight or about 0.5% to about 10% by weight. When an inventive composition is contemplated for use as a cream or paste, the level of inventive polymers may exceed the values mentioned and be for example up to about 80% by
30 weight or up to about 70% by weight, for example up to about 60% by weight.

An inventive composition, as well as an inventive copolymer or a mixture of two or more thereof and also
35 optionally water and optionally one or more water-miscible alcohols, may comprise further additives. Examples of suitable further additives are dyes, pigments, fillers, cosolvents, stabilizers, UV stabi-

lizers, antioxidants, wetting agents and the like.

Suitable additives include for example additives to improve the hardness or scratch resistance (Al_2O_3 , SiO_2), to deluster the surface (SiO_2 , CaCO_3) or to specifically adjust the roughness of a surface treated with the inventive composition (SiO_2). The specific adjustment of the roughness of the surface has for example the purpose to make the wetting behavior of the coated surface particularly water repellent and for example soil repellent. The scratch resistance of a surface treated with an inventive composition is improved by using for example nanoparticles less than about 125 nm in diameter.

It is also possible to use for example further additives which serve to color the formulation for example. Suitable for this purpose are for example water-soluble, ionic dyes, organic and inorganic pigments, sepia, charcoal, SiO_2 , TiO_2 (rutile, anatase, brookite), lead white $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, basic zinc carbonate $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, zinc oxide ZnO , zirconium dioxide ZrO_2 , zinc sulfide ZnS , lithopone ZnS/BaSO_4 , carbon black, iron oxide black (Fe_3O_4), red iron oxide (Fe_2O_3), apatite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, calcium sulfate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum), barium sulfate BaSO_4 (baryte), barium carbonate BaCO_3 , calcium silicates or other silicates (e.g., kaolin, talc, mica) or mixtures of two or more thereof.

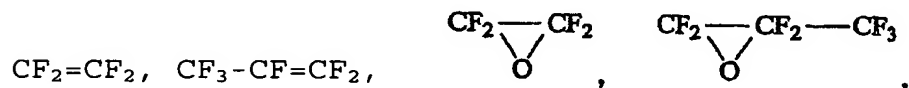
The fraction of an inventive composition which is attributable to such additives is up to about 50% by weight, preferably 0% to about 30% by weight and more preferably from about 0.5% to about 20% by weight in the realm of the present invention.

Useful additives for improving the wettability of surfaces, especially of metal or plastics surfaces,

include customary wetting agents, for example silicone-based wetting agents such as TEGO Wet 280 (Tego Chemie Service, Essen, Germany). Such wetting agents can be present in an inventive composition in an amount from 0% to 5% by weight, for example in an amount from about 0.001% by weight to about 3% by weight.

An inventive composition, as well as the abovementioned solvent mixture of water, one or more water-miscible alcohols and one of the copolymers mentioned above or a mixture of two or more such copolymers and optionally one or more of the additives mentioned above, may further comprise a fluorine-containing polymer or a mixture of two or more fluorine-containing polymers which are not soluble or self-emulsible in water. The fraction of such fluorine-containing polymer is for example up to about 45% by weight (0-45% by weight), but especially up to about 30% or up to about 20% or about 10% or about 5% by weight.

Suitable such fluorine-containing polymers are for example polyacrylate or polymethacrylate esters of fluorinated alcohols, polyacrylamides of fluorinated amines, fluorinated polystyrenes, styrene-(N-fluoro)-maleimide copolymers, homo and co polymers of the following compounds:



$\text{CF}_2=\text{CFCl}$ and also polysiloxanes having perfluoroalkyl and perfluoroether substituents.

Solutions or emulsions of the copolymers described, optionally together with one or more of the additives mentioned above and further fluorine-containing polymers, are useful for coating surfaces. It has been determined in this connection that a specific class of the fluorine-containing copolymers described above have

particularly outstanding properties in the coating of textile fabrics or in the coating of webs.

An inventive composition comprises for example the following ingredients:

about 20% to about 99% by weight of water
about 0.1% to about 80% by weight of copolymer
about 0% to about 5% by weight of dyes and pigments
10 about 0% to about 10% by weight of surfactants
about 0% to about 20% by weight of a high-boiling, hydrophobic solvent.

The inventive copolymers, by virtue of their good solubility or emulsibility in water, are further useful as emulsifiers for fluorine-containing polymers which in turn are themselves not soluble or emulsible in water.

20 Solutions or emulsions of the inventive copolymers, optionally together with one or more of the additives mentioned above and further fluorine-containing polymers, are useful for coating surfaces.

25 In principle, any desired materials can be coated with the inventive fluoropolymers. Examples of suitable materials are paper, paperboard, glass, metal, stone, ceramic, plastics natural fibers, manufactured fibers, textiles, carpets, wall coverings and the like.

30 The inventive copolymers are further useful as a constituent of surface-coating compositions of the kind customarily offered in aqueous form, for example as a solution or dispersion. Inventive copolymers are particularly useful as a constituent of emulsion paints
35 which provide a water-insensitive and soil-repellent coating.

Surfaces are coated by spraying, brushing, knife coating or otherwise applying an inventive composition to the surface in question and then drying. The present invention therefore also provides a process for surface coating wherein an inventive copolymer is applied to a surface and subsequently dried.

Preferably, the copolymer is applied to the surface in the form of an inventive composition.

As already explained hereinabove, the inventive copolymers, provided they satisfy certain structural prerequisites, can be influenced, for example by thermal treatment, such that their water solubility or water emulsibility is almost irreversibly reduced. This preferably takes place with ring closure to form the succinimide or anhydride. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the drying of the surface coating in the realm of the inventive process is therefore carried out under conditions where the water solubility or water emulsibility of at least one copolymer in the surface coating decreases compared with its original water solubility or water emulsibility.

Thus coated surfaces exhibit excellent soil repellency. The present invention accordingly also provides a surface which has been coated with an inventive copolymer.

The inventive compositions are useful for example for coating webs, textiles or leather.

Preferred textiles in this connection consist of one or more manufactured fiber types or of one or more natural fiber types or of one or more manufactured fiber types and one or more natural fiber types.

Natural fiber type refers to fibers which have the same source, for example in the case of vegetable source have been obtained from cotton or hemp or linen or some other plant species. In the case of an animal source of
5 a natural fiber, fibers are to be understood as belonging to one fiber type that come for example from the sheep or from the llama or from the rabbit or from some other animal species. In this connection, it is not the individual or business or local source which
10 counts, merely the biological genus of the source organism.

Manufactured fiber type refers to fibers which share a certain basic chemical construction, for example
15 polyester or polyurethane.

As already explained hereinabove, the inventive copolymers, provided they satisfy certain structural prerequisites, can be influenced, for example by thermal
20 treatment, such that their water solubility or water emulsibility is almost irreversibly reduced. This preferably takes place with ring closure to form the succinimide or anhydride. In the realm of a preferred embodiment of the present invention, the drying of the
25 surface coating in the realm of the inventive process is therefore carried out under conditions where the water solubility or water emulsibility of at least one copolymer in the surface coating decreases compared with its original water solubility or water
30 emulsibility.

The water-repellent properties can be further improved, for example, by annealing. Annealing is an operation in which the material is held at a temperature close to,
35 but below the melting temperature of the respective copolymers present in the coating composition in order that frozen-in strains may be relieved.

When textiles are treated with an inventive composition it is for example a heat treatment from 130°C to 160°C for 30 sec which has been determined to be advantageous, provided the textiles survive such a temperature for the stated period intact. Annealing was able for example to achieve a contact angle for water on cotton of up to 140° for a coating produced from an inventive copolymer.

Thus coated surfaces exhibit excellent soil repellency. The present invention accordingly also provides a surface which has been coated with an inventive copolymer.

The present invention also provides wovens, textiles and leathers which have each been coated with at least one inventive copolymer. The present invention provides for example natural fibers of one fiber type, manufactured fibers of one fiber type or mixtures of different natural fiber types or mixtures of different manufactured fiber types or mixtures of at least one natural fiber type and at least one manufactured fiber type which have each been coated with at least one inventive copolymer. The present invention also provides all kinds of leather which have been coated with at least one inventive copolymer.

The examples which follow illustrate the invention.

Examples:

Monomer synthesis

Materials

1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate (Apollo) (passed through column of Al₂O₃ (neutral)); 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate (Apollo) (passed through column

of Al_2O_3 (neutral)); perfluorooctyl iodide (distilled, Hoechst); triethylamine (distilled from CaH_2 , Fluka); 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (recrystallized from methanol, Aldrich); 4-iodoaniline (recrystallized from ethanol, Aldrich); sodium hydride (60% suspension in mineral oil, Fluka); 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decyl iodide (Aldrich); perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonanoate, methyl perfluoro-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecanoate (Lancaster); 1H,1H,2H,2H-perfluorodecan-1-ol (Fluorochem); 3-buten-1-ol (Aldrich); p-vinylbenzoyl chloride (Aldrich), tri-n-butyltin hydride (Merck); lithium aluminum hydride (Merck); methyl bromoacetate (Aldrich); 4-vinylbenzyl chloride (Aldrich); (thionyl chloride (Aldrich); sodium azide (Fluka); methyltrioctylammonium chloride (Fluka); tetrabutylammonium hydrogensulfate (Merck); copper bronze (Aldrich); acetic anhydride (Aldrich); sodium sulfate (anhydrous) (Fluka); sodium bicarbonate (Merck); toluene (distilled from sodium/benzophenone, Fluka); xylene (distilled from sodium/benzophenone, Merck); ethyl (diethyl ether) (distilled from sodium/benzophenone, Fluka); THF (distilled from potassium/benzophenone, Fluka); dichloromethane (distilled from P_4O_{10} , Fluka); chloroform (distilled from P_4O_{10} , Fluka); DMF (fractionally distilled from CaH_2); 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (Freon 113) (Merck); petroleum ether (Fluka); dimethyl sulfoxide (DMSO) (Fluka).

Unless stated, all reagents were used without further purification.

Synthesis of hexafluoropropene oxide alcohols (HFPO_xOH , $x = 3, 4, 5$)

35

8 g of lithium aluminum hydride (210.5 mmol) are suspended in 300 ml of tetrahydrofuran in a 500 ml three-neck flask equipped with reflux condenser, drying

tube, dropping funnel and KPG stirrer. 70 g of methyl perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonanoate (136.2 mmol) in 100 ml of tetrahydrofuran are then added dropwise with care (foaming). The reaction batch is then
5 refluxed overnight. After the reaction mixture has cooled down to room temperature, excess lithium aluminum hydride is destroyed by dropwise addition of dilute hydrochloric acid (foaming). The product is extracted three times from the aqueous phase with a
10 mixture of dichloromethane and Freon-113 and the organic phase is washed with dilute hydrochloric acid to destroy the last traces of lithium aluminum hydride. The aqueous phases are combined and extracted once more with dichloromethane/Freon-113. The combined organic
15 phases are dried over sodium sulfate and the solvent is removed in a rotary evaporator. The product is purified by distillation in an oil pump vacuum.

The following compounds were synthesized in this way:

20 1H,1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonan-1-ol
((HFPO)₃OH), 1H,1H-perfluoro-2,5,8-trimethyl-3,6,9-tri-
oxadodecan-1-ol ((HFPO)₄OH), 1H,1H-perfluoro-2,5,8,11-
tetramethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecan-1-ol
25 ((HFPO)₅OH).

Synthesis of 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorododecan-1-ol

A 250 ml three-neck flask equipped with Liebig
30 condenser, rubber septum and a glass stopper is charged with 38.2 g (70 mmol) of perfluorooctyl iodide and 8.6 ml (100 mmol) of 3-buten-1-ol. The mixture is homogenized at 80°C in an argon atmosphere and 175 mg of AIBN added in small portions over 45 min. On
35 completion of the addition the mixture is stirred at 80°C for a further 5 h. The product sublimes into the Liebig condenser and can be returned into the reaction flask by knocking the condenser wall. To avoid

decomposition of the iodide in the course of a purifying procedure, the crude 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-3-iodoperfluorododecan-1-ol was directly reduced to 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorododecan-1-ol by
5 addition of tri-n-butyltin. 70 ml of toluene and 1.1 g of AIBN are added to the reaction mixture under argon. 37 ml (140 mmol) of tri-n-butyltin are added via a syringe. The flask which is equipped with a reflux condenser is stirred at 80°C for 18 h. After cooling to
10 70°C the mixture is poured into 600 ml of distilled methanol to destroy reactive residues. The methanol is removed and the product recrystallized from toluene.

Chlorination of fluorinated alcohols

40 mmol of fluoroalcohol are dissolved in 200 ml of toluene and heated to 80°C in a 250 ml three-neck flask equipped with reflux condenser, rubber septum and a glass stopper. Then first 40 mmol of triethylamine and thereafter slowly 120 mmol of thionyl chloride are then added dropwise via a syringe. The reaction batch is stirred at 80°C overnight. After the reaction mixture has cooled down to room temperature, the hydrochloride which has formed is filtered off with suction and the toluene solution is concentrated down to 100 ml. The organic phase is washed twice with 10% aqueous sodium bicarbonate solution and three times with water. The organic phases are dried over sodium sulfate, filtered off, the solvent is removed and the product is distilled twice through a Vigreux column under reduced pressure. The following compounds were synthesized in this way:

1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorodecyl chloride,
1H,1H,2H,2H,4H,4H-perfluoro-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxa-
dodecyl chloride, ((HFPO)₃OCH₂CH₂Cl),
1H,1H,2H,2H,4H,4H-perfluoro-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-
tetraoxapentadecyl chloride ((HFPO)₄OCH₂CH₂Cl).

Synthesis of fluoroalkyl azides (phase transfer catalyzed)

A 100 ml flask equipped with Liebig condenser is charged with a 25% aqueous solution of sodium azide (70 mmol) with the phase transfer catalyst (5% of methyltriisooctylammonium chloride per mole of halogen compound) and the fluorohalide (35 mmol). The mixture is stirred at 90-100°C and the progress of the reaction is monitored by GC. The reaction is discontinued when all halide has been consumed and the aqueous phase is decanted off. Purification of the product is not

necessary. The following compounds were synthesized in this way:

1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl 1-azide,
5 1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorododecyl 1-azide,
1H,1H,2H,2H,4H,4H-perfluoro-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxa-
dodecyl 1-azide ((HFPO)₃OCH₂CH₂N₃), 1H,1H,2H,2H,4H,4H-
perfluoro-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecyl
1-azide ((HFPO)₄OCH₂CH₂N₃).

10

Synthesis of fluoroalkylamines

In a 500 ml flask equipped with reflux condenser and
dropping funnel 100 ml of an ethereal solution of
15 10 mmol of fluorinated azide are added dropwise to a
suspension of 15 mmol of lithium aluminum hydride in
dry ether. The dropwise addition rate is chosen such
that the ether boils under reflux and is then refluxed
for a further 5 hours. Excess lithium aluminum hydride
20 is destroyed by addition of moist ether, followed by
water. The insoluble salts are separated off, the
ethereal phase is separated off and the aqueous phase
is repeatedly extracted with ether. After drying over
sodium sulfate and removing the ether, the product is
25 distilled under reduced pressure. The following
compounds were synthesized in this way:

1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl-1-amine,
1H,1H,2H,2H,3H,3H,4H,4H-perfluorododecyl-1-amine,
30 1H,1H,2H,2H,4H,4H-perfluoro-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxa-
decyl-1-amine ((HFPO)₃OCH₂CH₂NH₂), 1H,1H,2H,2H,4H,4H-
perfluoro-5,8,11-trimethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecyl-
1-amine ((HFPO)₄OCH₂CH₂NH₂).

35 Synthesis of 4-perfluorooctylaniline

In a 100 ml round-bottom flask equipped with reflux
condenser a suspension of 5.7 g (26 mmol) of 4-iodo-

aniline, 15.7 g (28.9 mmol) of perfluorooctyl iodide and 5.5 g (86.7 mmol) of copper bronze in 50 ml of DMSO is heated to 120°C for 20 h. The hot suspension is filtered to remove excess copper bronze and Cu(I) iodide. 100 ml of ether and 100 ml of distilled water are added and the mixture is stirred for 10 minutes. The organic phase is separated off and washed 3 times with water. After the ether has been removed, the product is distilled.

10

Synthesis of p-perfluoroalkyl-ethyleneoxymethyl-styrene

The perfluoroalcohol (80 mmol) is dissolved in 160 ml of dichloromethane. To this solution are added 160 ml of 50% aqueous NaOH solution and also 8 mmol of TBAH. 88 mmol of p-vinylbenzyl chloride are added with vigorous stirring, whereupon there is a color change to yellow. After 18 h at 40°C the orange phase is separated off, washed once with dilute HCl and three times with water and dried over sodium sulfate. Filtration and removal of the solvent leaves brown, oily liquids. Purification is effected by distillation in a high vacuum (C4-perfluorocarbon segment; colorless, oily liquid), column chromatography over silica gel (C6-perfluoro segment; colorless, oily liquid) or by repeated recrystallizing from methanol (C8- and C10-perfluoro segment; colorless solid). The following compounds were synthesized in this way:

30 $F(CF_2)_4CH_2CH_2-OCH_2-C_6H_4-CH=CH_2$, $F(CF_2)_6CH_2CH_2-OCH_2-C_6H_4-CH=CH_2$, $F(CF_2)_8CH_2CH_2-OCH_2-C_6H_4-CH=CH_2$, $F(CF_2)_{10}(CH_2)_2-OCH_2-C_6H_4-CH=CH_2$

Synthesis of p-oligohexafluoropropene oxide-oxymethyl-styrene (styrene-HFPO_n)

35

The perfluoroalcohol (15 mmol) is dissolved in a mixture of 30 ml of dichloromethane and 30 ml of

1,1,2-trichlorotrifluoroethane. 30 ml of 50% by weight aqueous NaOH solution and also 1.5 mmol of TBAH are added to this solution. 16.65 mmol of p-vinylbenzyl chloride are added with vigorous stirring, whereupon a color change to yellow occurs. After 48 h at 40°C the orange phase is separated off, washed once with dilute HCl and three times with water and dried over sodium sulfate. Filtration and removal of the solvent leaves yellow, oily liquids. The following compounds were synthesized in this way:

p-1H,1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonane-oxy-methyl-styrene, p-1H,1H-perfluoro-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecane-oxymethyl-styrene, p-1H,1H-perfluoro-2,5,8,11-tetramethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecane-oxymethyl-styrene.

Synthesis of 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl methacrylate

A 250 ml three-neck flask equipped with reflux condenser, nitrogen inlet and rubber septum is charged with 43 mmol of 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl-1-ol and also 5 mmol of 4-dimethylaminopyridine and purged with nitrogen. 100 ml of freshly distilled dichloromethane and 20 ml of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane are added to the flask, followed by the slow dropwise addition of first 40 mmol of methacrylic anhydride followed by 45 mmol of triethylamine through a septum. The solution is stirred at 30°C for 18 h. This is followed by washing with water, dilute hydrochloric acid, 4% aqueous sodium carbonate solution and again with water. After drying with sodium sulfate and filtration, the solvent is removed to leave a colorless liquid. The monomer is purified over a short column of neutral aluminum oxide (ICN) and molecular sieve (4 Å) and dried. THF is used as mobile phase. The monomer solution in THF is stored at -20°C over molecular sieve. The following compounds were synthesized in this way:

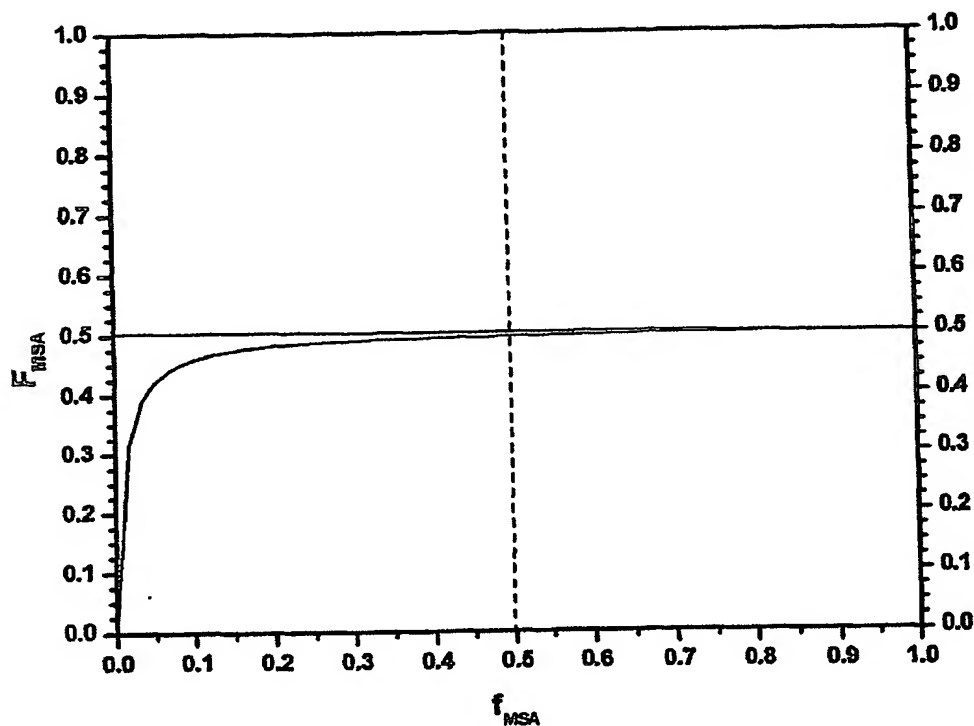
1H,1H,2H,2H-perfluorohexyl methacrylate.

Synthesis of hexafluoropropene oxide methacrylate
5 (HFPO_xMA, x = 3,4,5)

In a 250 ml three-neck flask equipped with reflux
condenser, nitrogen inlet and rubber septum 31 mmol of
HFPO_xOH (x = 3,4,5) and 3.6 mmol of dimethylamino-
10 pyridine are dissolved in a mixture of 75 ml of
dichloromethane and 25 ml of 1,1,2-trichlorotrifluoro-
ethane. 30 mmol of methacrylic anhydride followed by
30 mmol of triethylamine are slowly added dropwise
through a septum. The solution is stirred at 30°C for
15 18 h. This is followed by washing with water, dilute
hydrochloric acid, 4% aqueous sodium carbonate solution
and again with water. The combined aqueous phases are
extracted with dichloromethane/1,1,2-trichlorotri-
fluoroethane, the organic phases are dried with sodium
20 sulfate and the solvent is removed to leave a colorless
liquid. The monomer is purified over a short column of
neutral aluminum oxide (ICN) and molecular sieve (4 Å)
and dried.

25 The following compounds were synthesized in this way:
1H,1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxadodecyl meth-
acrylate, 1H,1H-perfluoro-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxa-
pentadecyl methacrylate, 1H,1H-perfluoro-2,5,8,11-
tetramethyl-3,6,9,12-tetraoxapentadecyl methacrylate.

Copolymerization of fluorinated styrene derivatives
with maleic anhydride



5

Illustration 1: Copolymerization diagram for polymerization of maleic anhydride (MSA) with styrene (Chapman C.B., Valentine L., *J. Polym. Sci.*, 34 (1959) 319)

10

As illustration 1 shows, styrene copolymerizes alternately with maleic anhydride (MSA) in a wide mixing range. Two explanations have been put forward for this behavior. Alternating copolymerization due to polar effects in the resonance stabilization of the free-radical intermediates or due to the formation of charge-transfer complexes between styrene and maleic anhydride. The electron-rich character of styrene and the electron-deficient character of maleic anhydride are pivotal in both cases. The fluorocarbon substituents of the p-perfluoroalkylstyrene polymerized here are sufficiently removed from the aromatic ring system so as not to exert any pivotal effect on the

electronic character of the aromatic ring. So an alternating polymerization of maleic anhydride with the perfluoroalkyl-substituted styrene is likely in the present case too.

5

Experimental prescription for polymerization of perfluoroalkyl-substituted styrenes with maleic anhydride

Maleic anhydride (4.6 mmol) and styrene- R_F (4.6 mmol)
 10 are dissolved in 30 ml of ethyl methyl ketone in a 100 ml round-bottom flask with septum. The solvent is devolatilized and flooded with argon to displace oxygen. 31 mg (4 mol%) of AIBN are added followed by purging with argon. The reaction solution is stirred at
 15 60°C for 9 h. The solvent is removed under reduced pressure, the residue is taken up in chloroform and precipitated in methanol. The polymer is filtered off and dried at 80°C under reduced pressure. Tables 1 and 2 list examples of the batches and the characterization
 20 of the polymers prepared

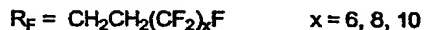
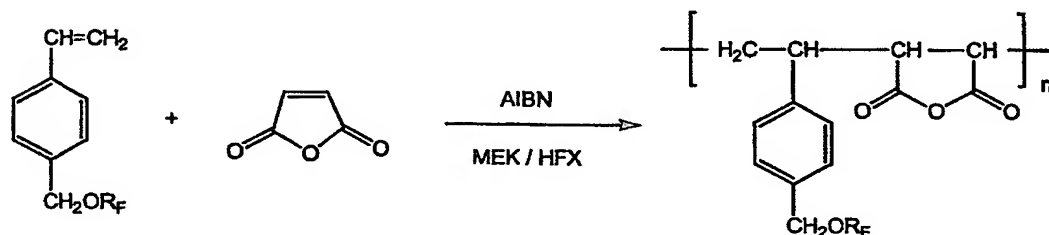


Table 1: Batches for free-radical polymerization of perfluoroalkyl-substituted styrenes with maleic anhydride

Monomer	MSA _{Feed} [mg]	Fluoromonomer _{Feed} [mg]	AIBN [mg]	MEK:HFX [parts]
Styrene-F ₆	451	2208	31	5:5
Styrene-F ₈	451	2668	31	5:5
Styrene-F ₁₀	451	3128	31	5:5
Styrene-HFPO ₄	451	3514	31	5:5
Styrene-HFPO ₅	451	4278	31	5:5

- 5 The designations F₆ to F₈ relate to the radicals designated with x = 6, 8 and 10 in the above formula scheme, whereas the designations HFPO₄ and HFPO₅ relate to styrene types of the radicals with a basic propylene oxide skeleton which are identified with x = 2, 3, 4 in the above formula scheme.
- 10

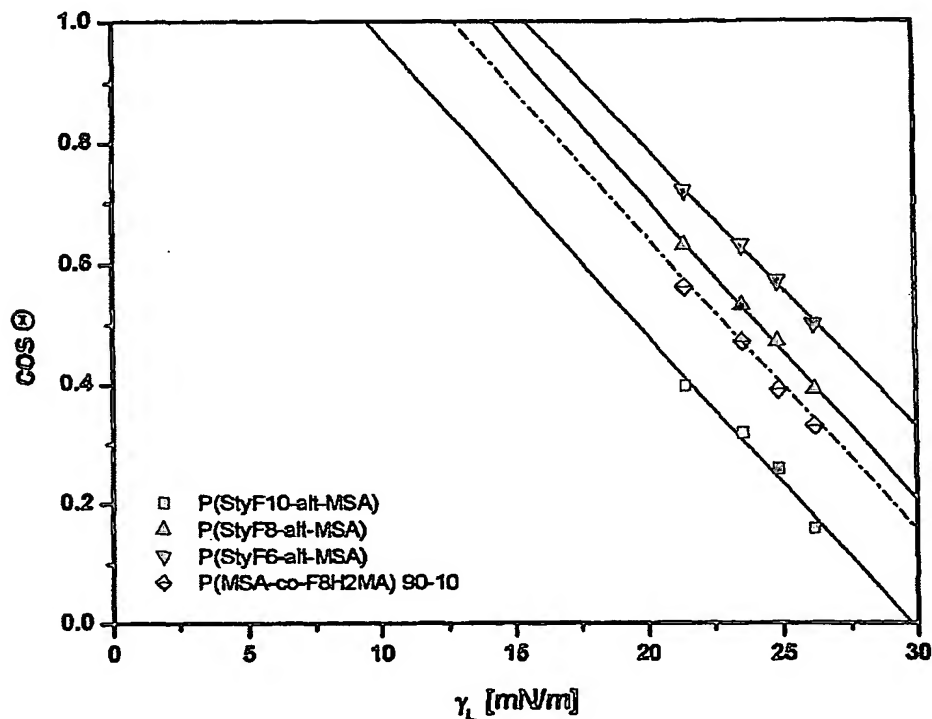
Table 2: Molecular weights, yields and melting and glass transition temperatures of fluoroalkylstyrene-maleic anhydride copolymers prepared

Copolymer	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	MSA ^a _{act} [wt-%]	Yield (%)	T _g ^b [°C]	T _m ^b [°C]
P(Styrene-F ₆ -co-MSA) (THF)	10	18	1.8	43.6	85	164	202
P(Styrene-F ₈ -co-MSA) (Freon)	18	31	1.7	46.6	89	166	234
P(Styrene-F ₁₀ -co-MSA) (Freon)	12	25	2.1	52.1	88	169	217
P(Styrene-HFPO ₄ -co-MSA) (Freon)	54	76	1.4	50.5	65	50	-
P(Styrene-HFPO ₅ -co-MSA) (Freon)	109	205	1.9	53.5	70	-	-

- 15 ^aElemental analysis, ^bDSC, 2nd heating, 10°/min

Wetting behavior of thin films of styrene copolymers

To enable the oil- and water-repellent properties of the copolymers to be compared, thin films of the polymers were spun coated onto glass platelets from a 1 wt-% solution (HFX, 1:1 HFX/THF) for surface characterization. Deposition from an organic, apolar solution encourages the fluorine groups to become oriented toward the surface. Clear films were obtained in all cases. The samples were annealed at 150°C for 2 h. The wettability of these films by a series of n-alkanes was determined according to the statistical method of the sessile drop. A G40 goniometer from Krüss with temperature control chamber, G1041 video measuring system and PDA 10 software was used. The values for the critical surface tension γ_c were determined by means of the Zisman equation¹ ($\cos\theta = 1+m(\gamma_L-\gamma_c)$) and after Girifalco-Good-Fowkes-Young² ($\cos\theta = -1+2(\gamma_{SD})^{1/2} \gamma_L^{-1/2}$) (illustration 2 and illustration 3).



- 1: W.A. Zisman in *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Adv. In Chemistry Series Vol. 43, R.F. Gould (ed.), American Chemical Society,

Washington, D.C., 1964

- 2: F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 382;
 F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56** (1964) 40;
 L.A. Girafalco, R.J. Good, *J. Phys. Chem.*, **61**
 5 (1957) 904

Illustration 2: Zisman plot for P(StyF_x-alt-MSA) polymers having different fractions of MSA (maleic anhydride) in the polymer. Wetting liquids: n-hexadecane (γ_L = 27.6 mN/m), n-dodecane (γ_L = 25.1 mN/m), n-decane (γ_L = 24.0 mN/m), n-octane (γ_L = 21.8 mN/m), applied from 1:1 THF/HFX

15 All the polymers measured have very low surface tensions which are evidence of the fluorinated side groups being oriented toward the surface (table 3). The values decrease with increasing perfluoroalkyl chain length.

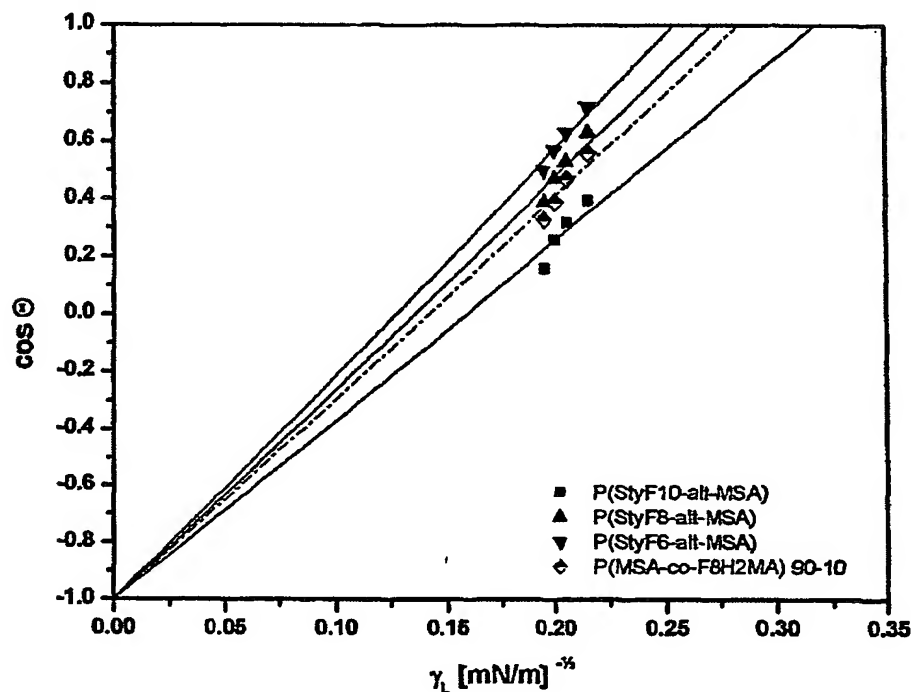


Illustration 3: GGFY plot for P(StyF_x-alt-MSA) polymers having different fractions of MSA (maleic anhydride) in the polymer. Wetting liquids: n-hexadecane (γ_L = 27.6 mN/m), n-dodecane (γ_L = 25.1 mN/m), n-decane (γ_L = 24.0 mN/m), n-octane (γ_L = 21.8 mN/m)

Table 3: Critical surface tension γ_c (after Zisman) and dispersive component of the surface energy γ_s^D (after GGFY) and also the contact angles against hexadecane of the films deposited from 1:1 HFX/THF solution and annealed at 150°C

Polymer	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\theta_{\text{hexadecane}}$ [degrees]	$\theta_{\text{hexadecane}}$ 2 h/150°C [degrees]
P(StyF10-alt-MSA)	10	10	81	78
P(StyF8-alt-MSA)	14	14	67	73
P(StyF6-alt-MSA)	16	15	60	71
P(Styrene-HFPO ₄ -co-MSA)	9	12	76	75
P(Styrene-HFPO ₅ -co-MSA)	8	11	78	78

Owing to the high glass transition temperatures and the melt transitions, maximum oil and water repellency could in some cases only be achieved after annealing. This was not the case for those polymeric compounds where instead of a perfluoroalkyl radical an HFPO oligomer was introduced as a substituent of the styrene units.

Preparation of aqueous emulsions of P(Sty-R_F-co-MSA)

Owing to the high glass transition temperatures and the melt transformation, relatively high temperatures are often needed to dissolve/emulsify the polymers. In some instances the emulsions can only be prepared under pressure, for example by means of a high-pressure homogenizer (Avestin, Heidelberg). The addition of a small amount of a fluorinated solvent (HFX, perfluoro-decalin) on the order of the weight of fluoropolymer used can distinctly improve the emulsibility.

Experimental prescription:

P(StyF6-alt-MSA) (400 mg) are admixed with 4 ml of aqueous 10% ammoniacal solution and stirred at 60°C. Excess ammonia is subsequently driven off at 50°C and

the mixture is homogenized using an Emulsiflex C5 at about 1000 bar for a few minutes to give a milkily cloudy, foaming emulsion. Unemulsified fractions amount to less than 5% of the weight of material used and can be separated off by filtration. The emulsions are stable for weeks.

Coating of a substrate with the emulsions and measuring the wettability of the layers (contact angle measurements)

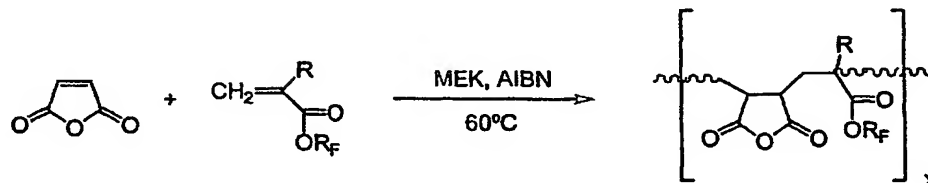
A thin film of 1% by weight aqueous solution of P(StyF6-alt-MSA) was spun coated onto a glass platelet and subsequently annealed at 120°C for 11 hours. The wettability of these films by a series of n-alkanes was determined according to the method of the sessile drop. A G40 goniometer from Krüss with temperature control chamber, G1041 video measuring system and PDA 10 software was used. The values for the critical surface tension γ_c were determined by means of the Zisman equation ($\cos\theta = 1+m(\gamma_L-\gamma_c)$) and after Girifalco-Good-Fowkes-Young ($\cos\theta = -1+2(\gamma_s^D)^{1/2} \gamma_L^{-1/2}$). The value corresponds to that of the annealed sample deposited from HFX.

Polymer	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\theta_{\text{hexadecane}}$ [degree]
P(StyF6-alt-MSA) from water	9	12	72

Copolymerization of acrylates/methacrylates with maleic anhydride

The copolymerization of acrylates and methacrylates with maleic anhydride (MSA) takes place with preferential incorporation of the acrylates and methacrylates. This means that it is not possible to obtain a unitary product when all the monomers are present at the start of the polymerization. Methacrylates and acrylates having perfluoroalkyl

substituents can differ fundamentally from nonfluorinated methacrylates/acrylates in their copolymerization behavior.



R = H, CH₃

5

Determination of copolymerization parameters for P(MSA-co-F8H2MA)

10 AIBN (4 mol%), maleic anhydride and fluorinated methacrylate monomer are dissolved in 20 ml of a 1:1 mixture of ethyl methyl ketone and a fluorinated cosolvent in a two-neck flask. The solvent is devolatilized by repeated freezing, evacuating and
15 thawing. A septum through which samples can be taken is substituted for one stopper under a countercurrent nitrogen stream. The r_{MSA} and $r_{\text{F monomer}}$ copolymerization parameters were determined by polymerizing various monomer fractions of maleic anhydride and MMA-F8H2 to
20 small conversions (< 10% by weight) and determining their composition by ¹H NMR (table 4).

Table 4: Feed composition and maleic anhydride (MSA) content in polymer in mol%

MSA	F8H2MA	MSA ^a _{polymer}
25	75	8
50	50	15
75	25	30
90	10	40

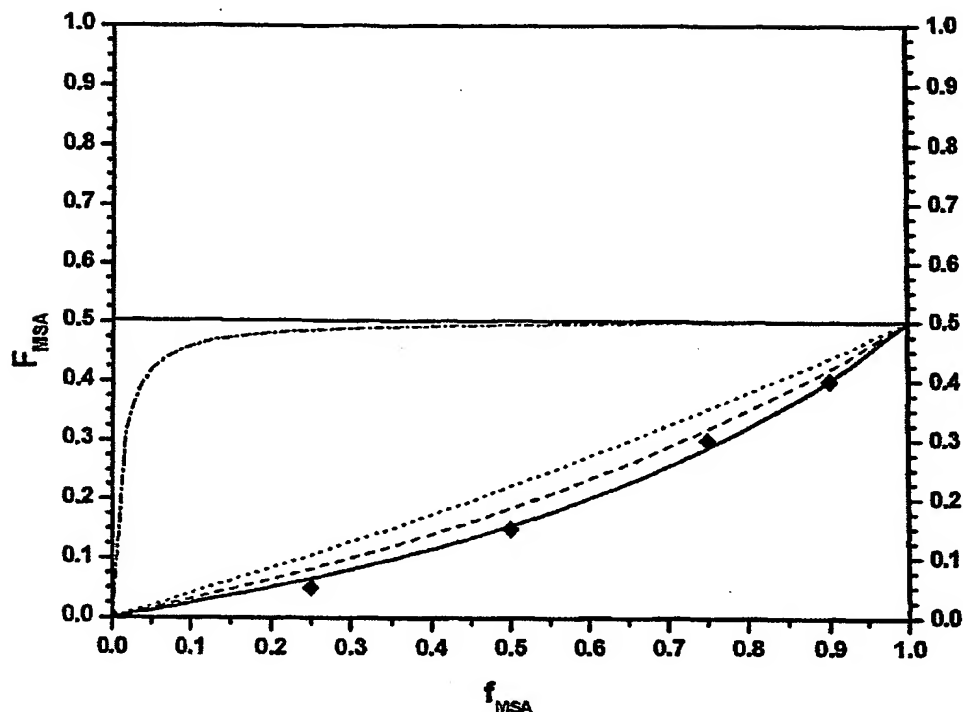
25

^a ¹H NMR

The copolymerization parameters were determined by fitting the copolymerization equation (1) the experi-

mentally determined data points.

$$F_{MSA} = \frac{r_{MSA} \cdot f_{MSA}^2 + f_{MSA} \cdot f_{F_8H_2MA}}{r_{MSA} \cdot f_{MSA}^2 + 2 \cdot f_{MSA} \cdot f_{F_8H_2MA} + r_{F_8H_2MA} \cdot f_{F_8H_2MA}^2} \quad (1)$$



5 Illustration 4: Copolymerization diagram for copolymerization of maleic anhydride (MSA) with F8H2MA (-), methyl methacrylate¹ (---), methyl acrylate² (....) and styrene¹ (---)

10 1: Mayo F.R., Lewis F.M., Walling C. *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 1529

2: Rätzsch M. Arnold M., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, (1987) 507

15 Preparation of P(MAR_F-co-MSA) with simultaneous charging of monomers at start

Acrylates and methacrylates were prepared by a first method by simply adding the monomers together at the

start of the polymerization for comparison with prior art processes.

Experimental prescription

5

AIBN (4 mol%, based on fluoromonomer), maleic anhydride and fluorinated acrylate or methacrylate monomer are dissolved in 20 ml of ethyl methyl ketone or a mixture of ethyl methyl ketone and hexafluoroxylene (table 5)
10 in a screw top jar equipped with a septum. The solvent is devolatilized and purged with argon to displace oxygen. The reaction solution is stirred at 60°C in a shaker and precipitated with methanol. The polymer is filtered off and dried at 80°C under reduced pressure.

Table 5: Composition of reactants used and solvent mixtures for copolymerization of acrylates/methacrylates with maleic anhydride

Monomer	MSA _{Feed} [mol%]	Fluoro- monomer _{Feed} [mol%]	MEK:HFX [parts]	MSA _{polymer} (elemental analysis) [mol%]	Yield [%]
F8H2MA	30	70	10:0	7	59
F8H2MA	30	70	8:2	8	63
F8H2MA	30	70	5:5	10	80
F8H2MA	50	50	10:0	12	76
F8H2MA	50	50	8:2	16	67
F8H2MA	50	50	5:5	15	71
F8H2MA	66	33	10:0	32	76
F8H2MA	66	33	5:5	31	79
F8H2MA	75	25	5:5	34	60
HFPO3MA	66	33	5:5	30	50
HFPO3MA	75	25	5:5	36	45
HFPO5MA	66	33	2:8	25	46
F8H2A	30	70	10:0	8	50
F8H2A	30	70	8:2	8	46
F8H2A	50	50	10:0	13	44
F8H2A	50	50	8:2	13	39
F8H2A	50	50	5:5	15	40
F8H2A	66	33	5:5	33	50

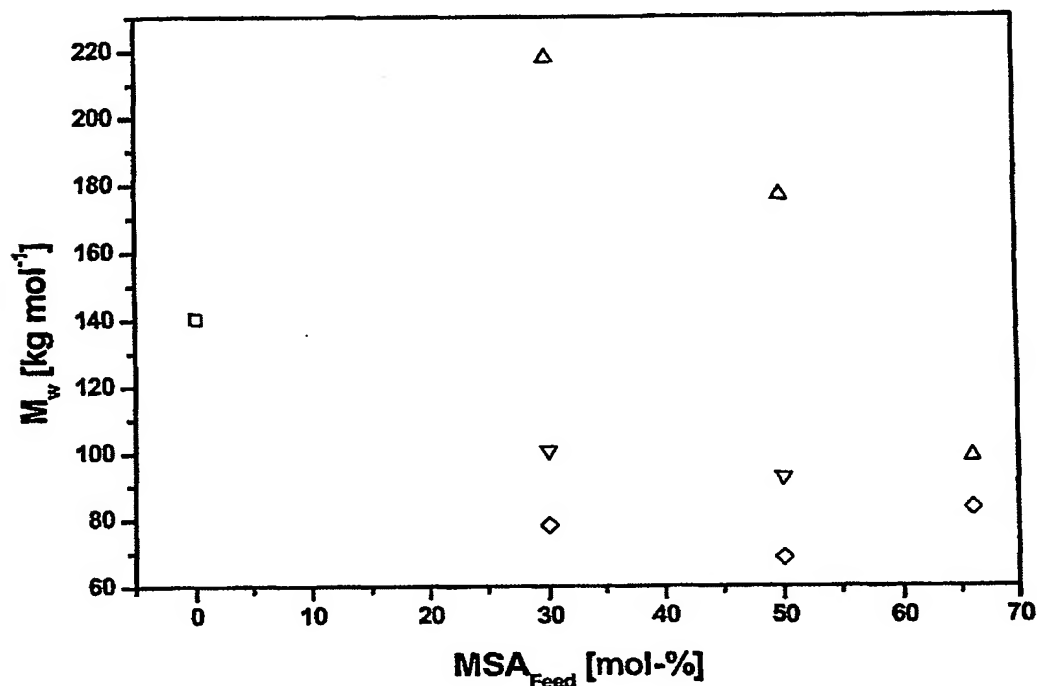
- 5 F8H2MA: 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate
 F8H2A: 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate
 HFPO3MA: 1H,1H-perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxadodecyl
 methacrylate
 MSA: maleic anhydride

10

The experimental products were partly nonuniform in their composition, as expected from the copolymerization parameters for methacrylates and maleic anhydride. Very broad molecular weight distributions ($M_w/M_n \gg 2$) are observed, the average molecular weight decreasing

15

with increasing maleic anhydride in the monomer mixture (see illustration 5). The illustration also shows that the molecular weights obtained depend on the composition of the solvent. The higher the polarity of the solvent mixtures used and the poorer accordingly the solubility of the MA-R_F monomers, the greater the molecular weight limiting effect of the maleic anhydride added.



10

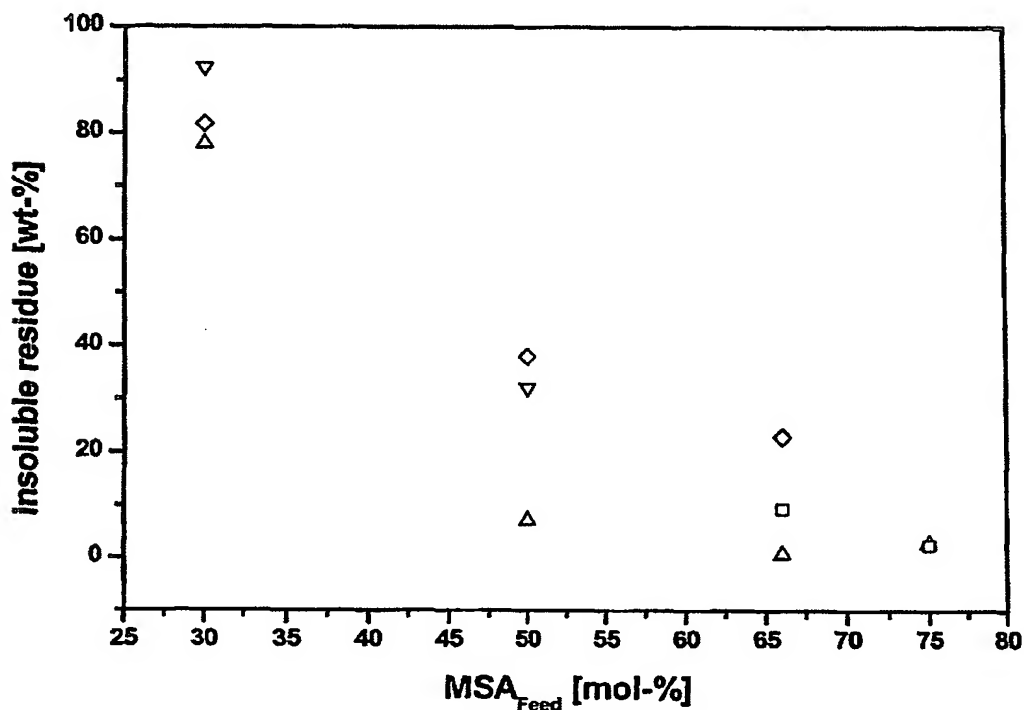
Illustration 5: Plot of molecular weights of P(F8H2MA-co-MSA) against MSA feeds. MEK:HFX = 50:50 (Δ), MEK:HFX = 80:20 (∇), MEK = 100 (◇), MEK:HFX = 50:50 (F8H2MA homopolymer) (□)

15

The comonomer composition is found to be nonuniform as well as the molecular weight. The fraction of MA-R_F-rich polymer chains depends on the weight of maleic anhydride used and on the composition of the solvent. Increasing the maleic anhydride fraction depresses the fraction attributable to fluorohomopolymer or fluorine-rich polymers. To

20

estimate the fraction of MSA-rich copolymers, the solubility/emulsibility of the samples in ammoniacal water was determined. To this end, the individual polymer samples were taken up in ammonia water and the soluble residue was removed. The water-soluble fraction consists of MSA-rich copolymers. The residues consist of fluorine-rich polymers, as can be shown by IR spectroscopy (ester band) and elemental analysis.



10

Illustration 6: Plot of fraction of insoluble residue of F8H2MA-MSA) copolymer against MSA fraction. MEK:HFX = 50:50 (Δ), MEK:HFX = 80:20 (▽), MEK = 100 (◇), MEK:HFX = 50:50 (HFPO3MA) (□)

15

Self-emulsification example

20

Polymerization with continuous metered addition of (meth)acrylate monomer

To achieve a uniform composition for the copolymers, the copolymerization of the perfluorocarbon-substituted

methacrylates with maleic anhydride was carried out by continuous metered addition. According to the copolymerization diagram, high maleic anhydride fraction can be achieved by initially charging 90 mol% of maleic anhydride and continuously replenishing the amount of methacrylate and maleic anhydride consumed during the reaction. To do this one has to know not only the copolymerization parameters but also the polymerization rate.

10

Experimental prescription for determining time-conversion curves and the initial polymerization rates for P(F8H2MA-co-MSA)

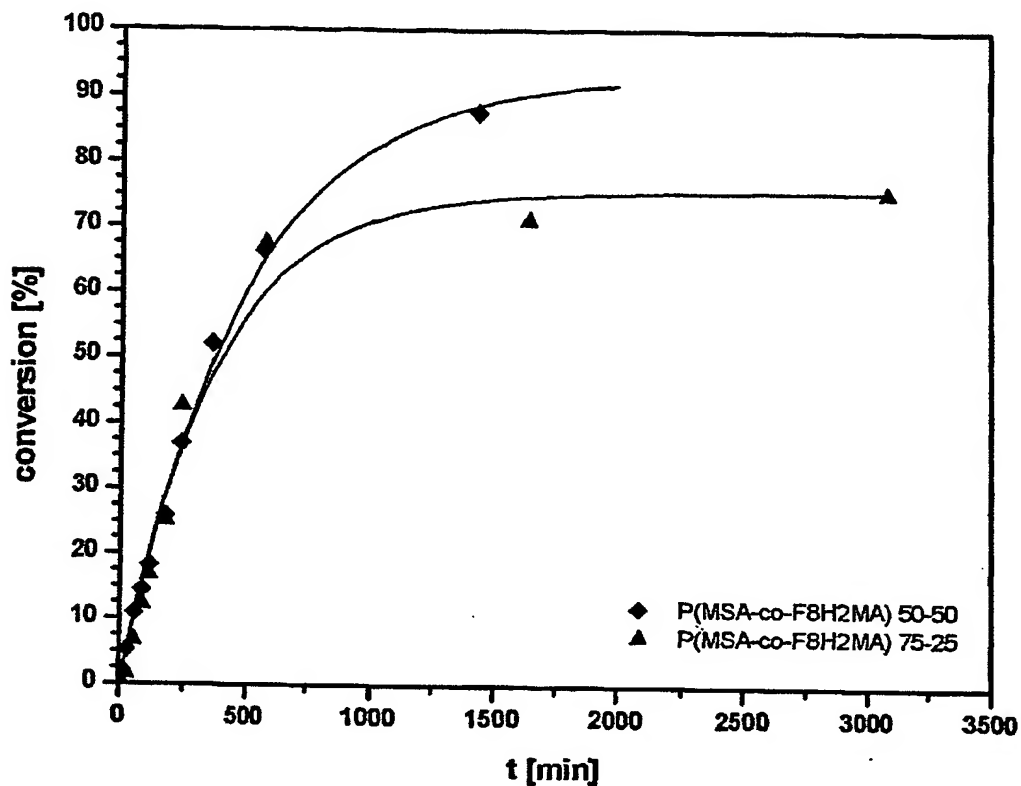
15 AIBN (4 mol%), maleic anhydride and fluorinated methacrylic monomer are dissolved in 20 ml of a 1:1 mixture of ethyl methyl ketone and HFX in a two-neck flask. The solvent is devolatilized by repeated freezing, evacuating and thawing. A septum through which samples
20 can be taken for determining conversion is substituted for one stopper under a countercurrent stream of nitrogen.

MSA:F8H2MA [parts]	AIBN [mg]	MSA [mg]	F8H2MA [mg]
25:75	33	123	2000
50:50	49	368	2000
75:25	99	1105	2000
10:90	247	3207	2000

25 Illustration 7 shows two time-conversion curves for the copolymerization of F8H2MA and maleic anhydride (MSA) at different compositions. The measured points were fitted by means of formula (2). Fitting parameters are the maximum possible conversion U_{max} , the polymerization
30 rate constant v and the polymerization time t .

$$\text{Conversion} = U_{max} \cdot [1 - e^{-vt}] \quad (2)$$

The two graphs have the same initial gradients, i.e., the rate at which the polymer is formed is similar in the two cases. To determine the polymerization rate for later metered addition experiment, the gradient of four measured points at a time was determined by linear regression (illustration 8).



10

Illustration 7: Time conversion curves for copolymerization of F8H2MA and maleic anhydride (MSA)

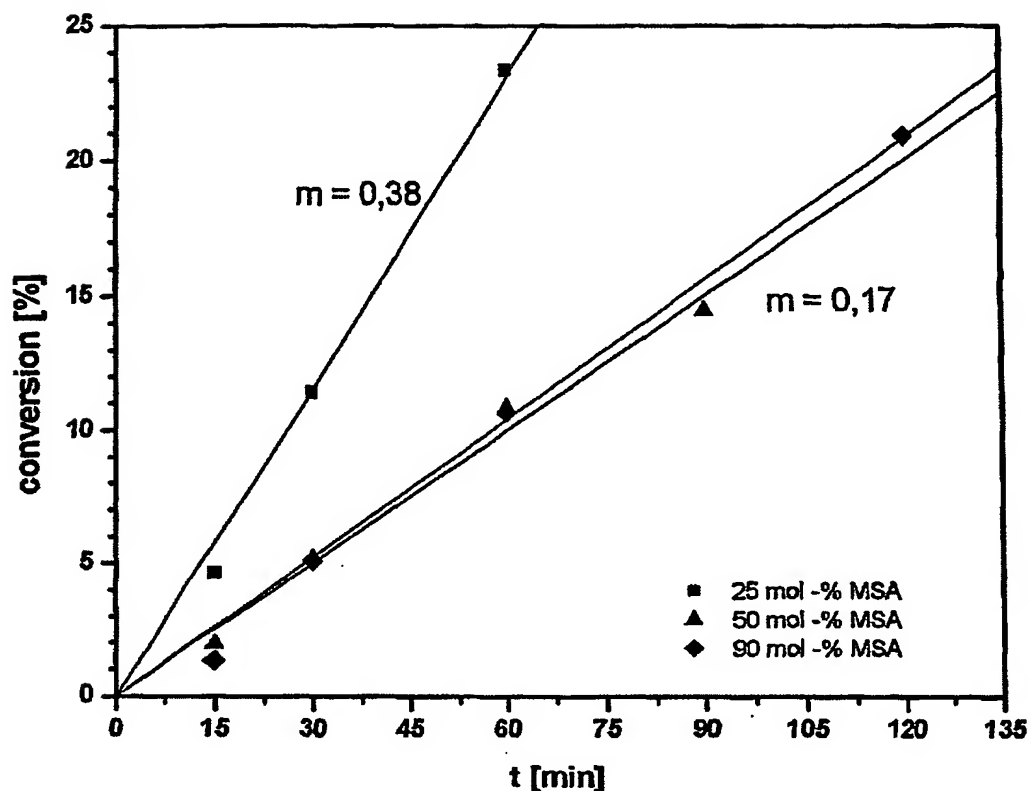


Illustration 8: Initial rates at various starting compositions of the monomers

5

With the exception of the gradient at threefold excess of fluorinated methyl methacrylate ($m = 0.38\%/min$), all other compositions with at least 50 mol% of maleic anhydride have a gradient of $0.17\%/min$. The addition of maleic anhydride reduces the polymerization rate. Maleic anhydride reactivity becomes rate-determining at a maleic anhydride fraction of 50 mol% or more.

Initiator concentration and solvent quantity were varied in a further experiment. Doubling the initiator concentration causes the polymerization rate to rise to $0.25\%/min$. When the monomer concentration is increased for the same amount of initiator, the polymerization rate rises to a value of $0.30\%/min$. When WAKO V-601[®] (dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate) initiator is used, there are no significant changes compared with AIBN.

The initial polymerization rates remain between 0.20%/min and 0.24%/min.

The values determined above can be used to calculate the amounts of maleic anhydride (MSA) and fluorinated methyl methacrylate (MMA) which have to be added in order that polymers having a constant maleic anhydride content may be obtained.

$$R_p^1 = \frac{m_o}{V} \cdot \frac{R_{p\mu}}{100\%} \cdot \frac{1}{M_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{R_p^2}{R_p^1}} \quad (3)$$

10

where:

$$\frac{R_p^1}{R_p^2} = \frac{1 + r_1 \cdot \frac{f_1}{f_2}}{1 + r_2 \cdot \frac{f_2}{f_1}}$$

15 $m_o = m_1 + m_2 =$ total mass of monomers used

V: volume of monomer solution

$R_{p\mu}$: net polymerization rate in %/time

M_i : molar mass of monomer i

f_i : mole fraction of monomer i in monomer mixture

20

From (5) the mass of monomer consumed per unit time, Δ_i , is given as

$$\Delta_1 = V \cdot M_1 \cdot R_p^1 \quad (4)$$

$$\Delta_2 = V \cdot M_2 \cdot R_p^2 \quad (5)$$

25

The amount of initiator added can be calculated from the known decomposition constant k by the formula

$$\frac{dm_i}{dt} = k \cdot m_i \quad (6)$$

The exact amounts added and addition rates for the polymerization runs (table 6) were calculated according to formula (3-6), wherein monomer 2 is maleic anhydride.

Experimental prescription:

AIBN, maleic anhydride and fluorinated methacrylate monomer are dissolved in 15 ml of a 1:1 mixture of ethyl methyl ketone and fluorinated cosolvent in a two-neck flask. The solvent is devolatilized by repeated freezing, evacuating and thawing. A septum is substituted for one stopper under a countercurrent stream of nitrogen. The amounts of monomer calculated according to (5) and (6) and also 4 mol% of AIBN are dissolved in 5 ml of MEK/cosolvent and devolatilized (see above) in a septum-sealed glass bottle. The metered addition is carried out with an injection pump for several hours at a constant rate (R_{pu} see table 6).

Absolute values of the copolymer composition were determined by ^1H NMR analysis and CHF elemental analyses. Table 6 summarizes the results. The data obtained by elemental analysis agree very well with the expected values.

Table 6: Monomer, initiator and transfer agent weights and yields of copolymerizations carried out

#	Monomer	MSA [mg]	Fluoro- monomer [mg]	R_{pu} [% min^{-1}]	Solvent [1:1 mixtures]	Initiator	Initiator [mg]	Transfer agent [mg]	Yield [%]	MSA (from copo diagram) [mol%]	MSA (elemental analysis) [mol%]	Fluorine (elemental analysis) [% by weight]
1	F8H2MA	61	1000	0.41	MEK/HFX	AIBN	16	-	59	8	3	60.37
2	F8H2MA	184	1000	0.17	MEK/HFX	AIBN	25	-	100	15	15	58.80
3	F8H2MA	553	1000	0.17	MEK/HFX	AIBN	49	-	100	28	27	56.84
4	F8H2MA	1658	1000	0.17	MEK/HFX	AIBN	123	-	94	40	48	51.89
5	F8H2MA	1658	1000	0.17	MEK/HFX	AIBN	62	-	85	40	41	53.82
6	F8H2MA	1750	1000	0.24	MEK/HFX	AIBN	123	-	100	43	49	51.58
7	F8H2MA	1658	1000	0.24	CCl_4 /HFX	AIBN	123	CCl_4	100	40	47	52.13
8	HFPO5MA	1000	1000	0.15	MEK/HFX	AIBN	74	-	60	40	28	59.9
9	F8H2A	568	1000	0.24	MEK/HFX	AIBN	51	-	28	28	28	58.13

The polymers obtained were characterized in respect of their molecular weights by GPC (PSS-SDV-XL columns [Polymer Standard Services Mainz, 2 x 8 x 300 mm, 1 x 8 x 50 mm, particle size 5 μ m], Polymer Laboratories PL-ELS-1000 detector against narrowly distributed polyisoprene standards (PSS)] in Freon and in respect of their melting and glass transition temperatures using a Perkin-Elmer DSC-7 heat flux calorimeter (table 7).

10

Table 7: Molecular weights and melting or glass transition points of synthesized fluorocopolymers

#	Monomer	MSA (elemental analysis) [mol%]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	T _g [°C]	T _m [°C]
0	F8H2MA homo- polymer	0	8.4	14.0	1.7	-	78.0
1	F8H2MA	3	162.0	233.2	1.4	-	79.1
2	F8H2MA	15	91.7	132.4	1.4	-	92.7
3	F8H2MA	27	65.0	114.8	1.8	-	108.7
4	F8H2MA	48	- ^a	- ^a	- ^a	-	153.0
5	F8H2MA	41	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
6	F8H2MA	49	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
7	F8H2MA ^d	47	- ^a	- ^a	- ^a	-	-
8	HFPO5MA	28	-	-	-	-36.3	-
9	F8H2A	28	13.1	25.3	1.9	-	84/94-

15 a Sample insoluble in Freon

d Solvent used in a polymerization: HFX:CCl₄ = 1:1

In this case too the molecular weights of P(F8H2MA-co-MSA) polymers decrease with increasing maleic anhydride fraction in the reaction solution and hence in the polymer. Extrapolating the molecular weight values for maximum maleic anhydride (MSA) contents gives an M_w of

20

about 90 000 g/mol (see illustration 9). Polymers having a maleic anhydride content of 40% are no longer soluble in fluorinated solvents (Freon 113, HFX) alone, but only in mixtures with polar solvents (acetone, MEK, THF).

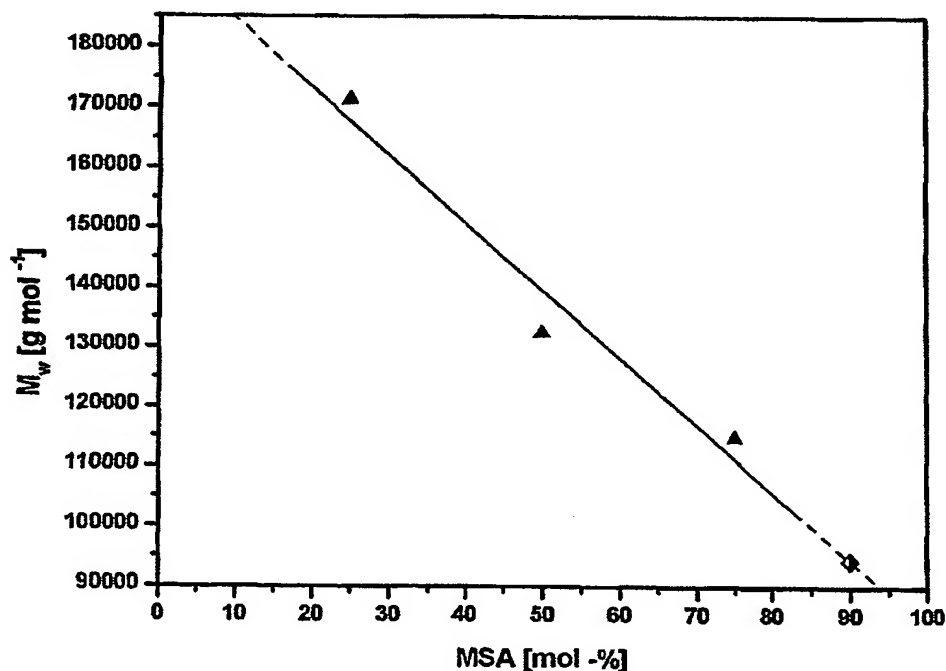


Illustration 9: Weight average molecular weights of samples 1 to 3 and extrapolated value for sample 4

Illustration 10 is a graphic summary of the dependence of the melt transitions of the P(F8H2MA-co-MSA) polymers on the maleic anhydride (MSA) fraction. There is a distinct increase in the transition temperatures as MSA content increases.

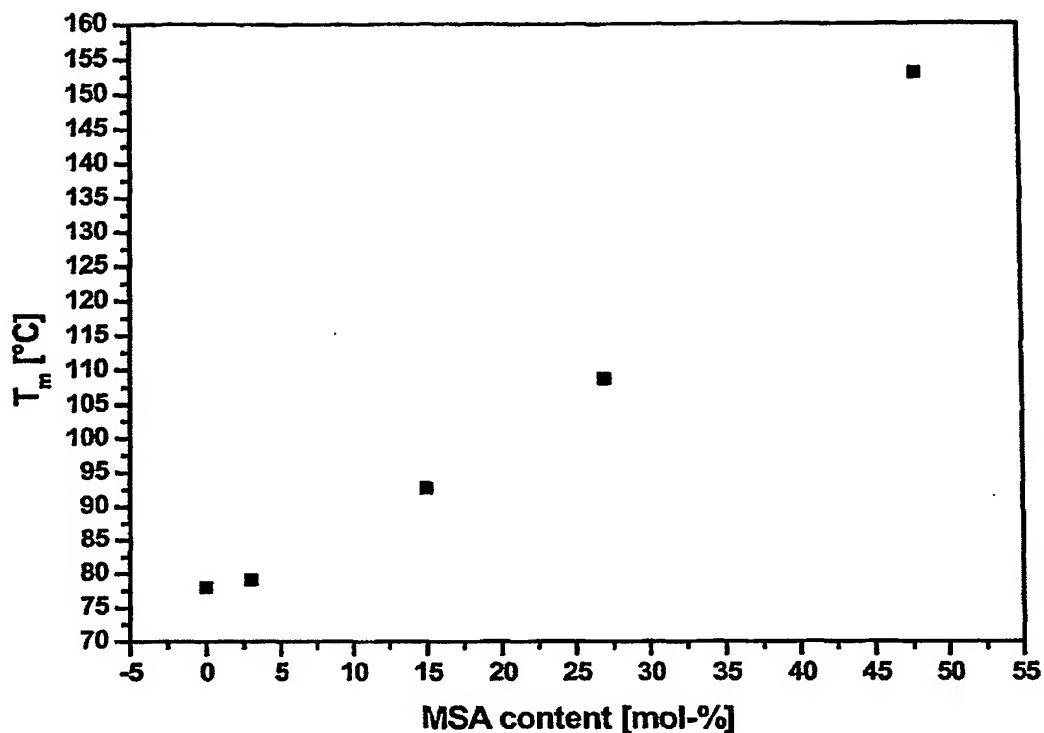
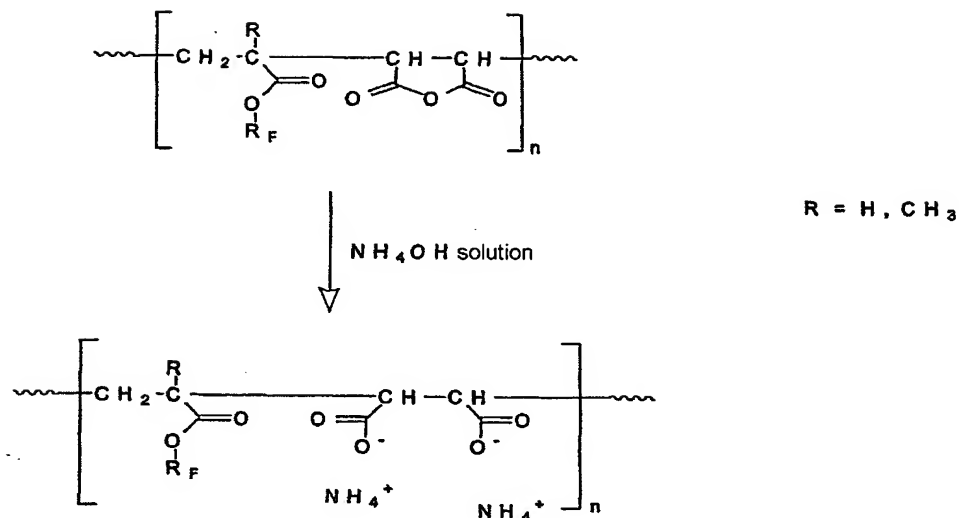


Illustration 10: Melting temperatures of P(F8H2MA-co-MSA) polymers against maleic anhydride fraction in polymer

Solubility and emulsibility of P(MSA-co-F8H2MA) in water

10 The copolymers were taken up in aqueous NH_4OH solution by hydrolysis of the maleic anhydride groups (table 8).



Experimental prescription:

5 Method A: Aqueous emulsions of copolymers having
fluorinated acrylates and methacrylates were produced
by stirring the polymer samples in 10% ammonia solution
in a sealed vessel at 60°C. The mixture is subsequently
homogenized with an ultrasonicator for about 20 min
10 (Bandelin HD 60). Remaining NH₃ is driven off at 70°C
in a nitrogen stream. Removal of any insolubles (< 2%
by weight of starting weight) leaves clear, colorless
solutions.

15 *Method B:* A 10% by weight mixture of sample 7 in aqueous 10% ammoniacal solution is treated at 60°C for 4-6 hours. The ammonia is subsequently driven off before the mixture is homogenized for a few minutes at about 1000 bar with an Emulsiflex C5 (from Avestin).

20

Binary P(F8H2MA-co-MSA) copolymer samples having a maleic anhydride content > 40 mol% or acrylate polymers (maleic anhydride > 28 mol%) were successfully dissolved in aqueous ammonia solution or in water-ethanol mixtures. Clear or opaque, viscous emulsions are obtained depending on the amount of polymer (1-10% by weight). Even cloudy samples show no tendency to

phase-separate for days and weeks. The preparation of such stable dispersions without use of a low molecular weight surfactant is novel (see page 3).

5 Table 8: Solutions/emulsions of poly(F8H2MA-co-MSA) copolymers in water after dispersion in NH₄OH/H₂O

#	Copolymer [mg]	10% NH ₄ OH/H ₂ O [mg]	Ethanol [mg]	Solids content [wt-%]	
7	10	1990	-	0.5	clear solution
6	10	990	-	1	opaque
7	10	990	-	1	clear solution
12	10	990	-	1	clear solution
7	20	980	1000	1	clear solution
7	20	980	-	2	opaque
7	50	950	-	5	opaque
7	100	900	-	10	opaque/viscous
7	150	850	-	15	opaque/viscous
7	200	800	-	20	gel
7	300	700	-	30	gel
7	400	600	-	40	gel
16	10	990	-	1	clear solution
16	100	900	-	10	clear gel

Contact angle measurements

10

Thin films of the inventive binary copolymers were spun coated onto glass plates from a 1% by weight solution or emulsion in water for surface characterization. Clear films were obtained in all cases. The wettability of these films by a series of n-alkanes was determined according to the method of the sessile drop. A G40 goniometer from Krüss with temperature control chamber, G1041 video measuring system and PDA 10 software was used. The values for the critical surface tension γ_c were determined by means of the Zisman equation and according to the Girafalco-Good-Fowkes-Young equation (table 9).

15

20

All polymers have extremely low γ_c values below 10 mN/M. The polymer applied from water and annealed does not quite achieve the low value which is observed on deposition from an organic solvent. The reason is that the copolymers do not form a homogeneous film on deposition from water. An improvement can be achieved by subjecting the films to a thermal treatment and by introducing a third comonomer. The latter solution makes it possible to significantly lower the glass transition temperature and melting temperatures of the polymers and thus to achieve effective absorption of the soil- and water-repellent layer at relatively low temperatures.

Table 9: Critical surface tension γ_c (after Zisman) and dispersive component of surface energy γ_s^D (after GGFY) and also the contact angles against hexadecane and water

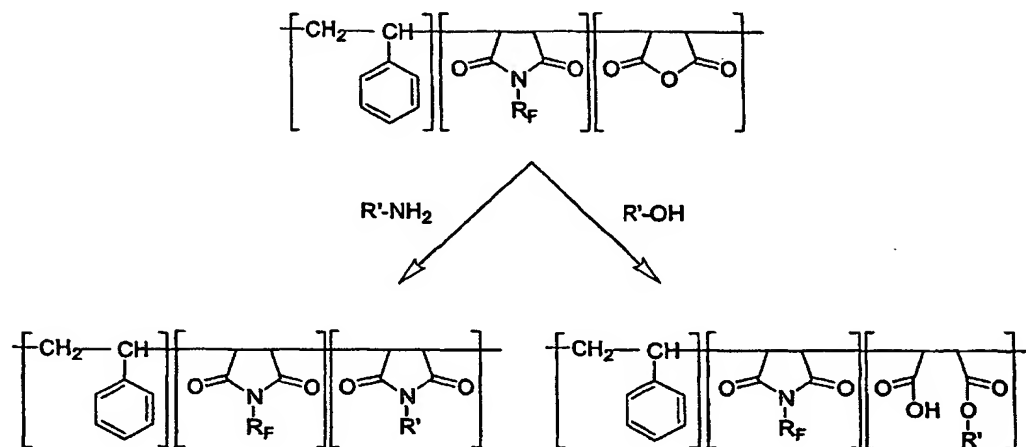
#	γ_c [mN/m]	γ_s^D [mN/m]	$\theta_{\text{hexadecane}}$ [degree]	θ_{water} [degree]	Solvent for coating
0	6	9	84	119.3	HFX
1	6	10	79	-	HFX
2	6	10	78	-	HFX
3	7	10	77	-	HFX
4	8	12	74	110	HFX/THF
5 ^a	16	14	65	106	water
9	8	10	80	50	water

a Annealed at 100°C for 5 hours

Introduction of substituents via esters, amides and imides of MSA units

The fluorine content in the copolymers can be further increased by esterifying or amidating/imidating a portion of the maleic anhydride (MSA) groups with

alcohols or amines having a perfluorinated radical.



R' = alkyl or perfluoroalkyl

5 Surprisingly, this leads to an improvement in the solubility/emulsibility and in the absorption characteristics at lower fractions, even though the fraction of hydrophilic carboxylic acid/carboxylate groups is reduced. An explanation is the lowering of the melting
 10 temperatures and glass transition temperatures. This lowering of the glass transition temperatures and improved water uptake can also be achieved through amidation/imidation or esterification with non-fluorinated amines and alcohols.

15

Materials:

Poly(styrene-alt-maleic anhydride) (SMA) having a maleic anhydride content of less than 50 mol% are commercial materials (BASF: Dylark 132, 5.8 mol%, maleic anhydride; Dylark 232 8 mol% maleic anhydride, $M_w = 90\,500$; Dylark 332, 13.9% MSA, $M_w = 86\,500$).

25 Poly(styrene-alt-maleic anhydride) (SMA-S) having a maleic anhydride content of 50 mol% were prepared by free-radical polymerization in methyl ethyl ketone

Experimental prescription for amidation of SMA with fluorinated amines

Yield: 80-98%; IR (film, cm^{-1}): 1784 (ν C=O anhydride);
25 1707 (ν C=O imide); 1148-1242 (ν C-F).

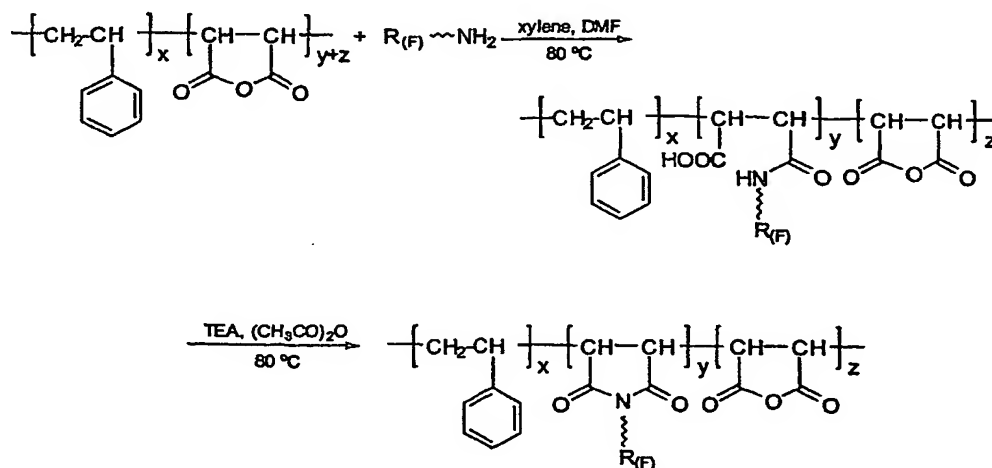
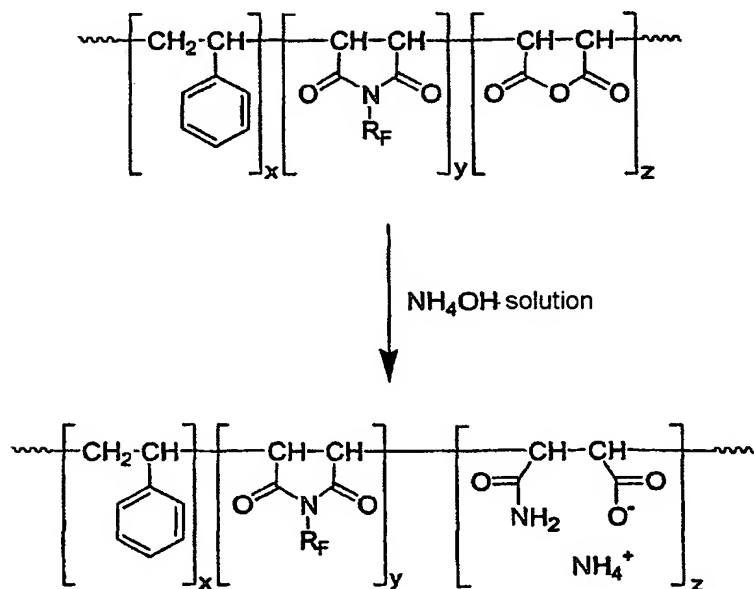


Table 10: Graft copolymers obtained by partial imidation of maleic anhydride (MSA) groups with fluoramines

Graft copolymer	M _w [g/mol]	Fluorine content [mol%]	Fluorine content [wt-%]	Residual MSA content [mol%]
SMI-H2F8-5	6,110	5	13.1	45
SMI-H2F8-10	6,110	10	22.20	40
SMI-H2F8-12.5	13,500	12.5	25.78	37.5
SMI-H2F8-25	13,500	25	38.04	25
SMI-HFPO3-25	13,500	25	37.43	25
SMI-H2F8-37.5	13,500	37.5	45.22	12.5

5 Stable emulsions of partially fluorinated SMA copolymers



10 Partly fluorinated SMA copolymers having a fluorine
content of at least up to 12.5 mol% (for example
SMI-H2F8-25; M_w = 13,500 g/mol) can be emulsified in
10% by weight ammonia water at 60°C, if necessary
supported by a cosolvent such as acetone or propyl
15 acetate and an ultrasound treatment.

Table 11: Preparation of aqueous solutions of synthesized fluorinated SMA

Graft copolymer	M _w [g/mol]	Fluorine content [mol%]	Residual MSA content [mol%]	Remark
SMI-H2F8-5	6110	5	45	clear solution
SMI-H2F8-10	6110	10	40	clear solution
SMI-H2F8-12.5	13500	12.5	37.5	clear solution
SMI-H2F8-25	13500	25	25	clear solution
SMI-HFPO3-25	13500	25	25	clear solution
SMI-H2F8-37.5	13500	37.5	12.5	cloudy

5

Investigations of films obtained from inventive copolymers

10 Various tests were carried out to investigate the water- and soil-repellent properties of the treated surface.

Preparation of polymer solutions

15 Polymer solutions of various concentrations (0.1 g/l, 1 g/l, 10 g/l) were each prepared in thin layer chromatography separation chambers (23 × 23 × 10 cm) by dissolving an appropriate amount of the polymer powder in a 1% solution of ammonia in water.

20

Cleaning of surfaces:

The hard surfaces (mirror or ceramic plates) (20 x 20 cm) were initially thoroughly cleaned with a little washing up liquid (Pril) and distilled water. The surfaces were then rinsed off with ethanol and dried at room temperature.

Raining with methylene blue

10

A glass mirror half coated with an inventive polymer was moistened by dipping in a 0.01% methylene blue solution. After the mirror had been taken out of the solution and placed in an upright position, the run off behavior was evaluated after 30 seconds by directly comparing the two halves of the mirror.

Baked-on porridge oats

20 10 g of an oats porridge were very uniformly brushed onto coated ceramic plates and dried in a drying cabinet at 80°C for 2 h. To assess soil repellency, the effort needed to remove the stain by mechanical scratching was evaluated.

25

Burnt-on milk

In each case 10 g of milk (1.5% fat, UHT, homogenized) were filled into 150 ml glass beakers which had previously been provided with an inventive polymeric coat. The milk stain was dried in a circulating air drying cabinet at 80°C for 2 h. The stain was subsequently treated with warm water to evaluate its adhesion to the surface.

35

Coating of glass or ceramic surfaces

To coat surfaces, a 1% by weight solution of a

fluorocopolymer in a 1% by weight aqueous ammonia solution was prepared. The solution was subsequently sprayed onto the surface to be coated to produce an aqueous film. The aqueous film was dried to deposit a polymeric film on the surface.

Results:

1.:

To coat glass surfaces, a 1% solution of fluorocopolymer 5 was prepared in 1% ammonia. The solution was subsequently sprayed onto a glass pane to produce an aqueous film. The aqueous film was dried to deposit a polymeric film on the glass surface. The polymeric coating exhibited not only water- but also oil-repellent properties in the raining test.

2.:

A 1% by weight solution of fluorocopolymer 5 in 1% ammonia was prepared and used for emulsifying 0.1% by weight of fluorocopolymer 4. The emulsion was subsequently sprayed onto a glass pane to produce an aqueous film. The aqueous film was dried to deposit a polymeric film on the glass surface. The polymeric coating exhibited not only water- but also oil-repellent properties in the raining test which were superior compared with 1.

3.:

To coat ceramic surfaces, a 1% solution of fluorocopolymer 5 in 1% ammonia was prepared. The solution was subsequently sprayed onto a ceramic surface to produce an aqueous film. The aqueous film was dried to deposit a polymeric film on the ceramic surface. A subsequent bake-on test with oats porridge led to a poor adhesion of the porridge on the ceramic. The solid, baked-on porridge oats were completely removable from the surface by slight mechanical rubbing and also

by means of warm water.

4.:

A 1% by weight solution of fluorocopolymer 5 in 1% ammonia was prepared and used for emulsifying 0.1% by weight of fluorocopolymer 4. The solution was subsequently sprayed onto a ceramic surface to produce an aqueous film. The aqueous film was dried to deposit a polymeric film on the ceramic surface. A subsequent bake-on test with oats porridge led to a poor adhesion of the porridge on the ceramic. The solid, baked-on porridge oats were completely removable from the surface by slight mechanical rubbing and also by means of warm water. The effect was further improved compared with 3.

Coating of metallic or plastics surfaces

To coat the surfaces, a 0.5% by weight dispersion of a fluoropolymer (composition: 46 mol% of perfluoroalkylethyl methacrylate, 6 mol% of 2-hydroxyethyl methacrylate, 12 mol% of ethylhexyl methacrylate, 36 mol% of maleic anhydride) in a 1% by weight ammonia solution was prepared. To achieve good wetting of the surfaces, the dispersion was admixed with the minimally necessary amount of a silicone-based wetting aid, for example TEGO Wet 280 (Tego Chemie Service, Essen, Germany).

Results:

1.:

A special steel sheet and an aluminum sheet were wetted with the dispersion and dried in a drying cabinet at 130°C to deposit a uniform polymeric film. A raining test showed both samples to have very good resistance to water and oil (hexadecane and heptane).

2.:

A piece of polyamide plastic was wetted with the dispersion and dried in a drying cabinet at 110°C to deposit a uniform polymeric film. A raining test showed
5 the sample to possess very good resistance to water and oil (hexadecane and heptane).

Example of modification

10 A) Preparation of terpolymer

905 mg of AIBN, 12.6 g of maleic anhydride, 187.8 mg of ethylhexyl methacrylate and 7.59 g of F8H2MA were dissolved in 105 ml of ethyl methyl ketone in a two-
15 neck flask. The solvent was deoxygenated by repeated evacuation and purging with argon. A septum was substituted for one stopper of the two-neck flask under a countercurrent stream of argon. 299.9 mg of AIBN, 1.83 g of maleic anhydride, 360 mg of ethylhexyl
20 methacrylate and 14.60 g of F8H2MA were dissolved and devolatilized (see above) in a septum-sealed glass bottle. The solution from the glass bottle was metered into the reaction solution in the two-neck flask at a constant rate for 8 hours by means of an injection
25 pump. The reaction solution was introduced into 300 ml of methanol on completion of the addition. The precipitating polymer was filtered off and dried under reduced pressure.

30 B1) Modification of terpolymer prepared under A).

2.5 g of the polymer prepared under A) were dissolved in 25 ml of hexafluoroxylene in a 50 ml two-neck flask equipped with reflux condenser. 0.125 ml of
35 N,N-dimethylaminoethanol were added and reacted with the polymer at 80°C for about 2 h with stirring.

The solvent was subsequently removed in a rotary

evaporator. 25 ml of methanol were added and the mixture was stirred for about 2 h to obtain a milky suspension which threw a distinct sediment after being allowed to stand for a few minutes. The polymer was
5 filtered off on a paper filter, washed 4 times with 5 ml of methanol each time and air dried in filter (yield: 2.15 g).

B2) Modification 2

10

B1 was repeated using N,N-dimethylethylenediamine instead of N,N-dimethylaminoethanol.

C) Destructuring and dispersing

15

2 g of the polymer from B1 were dissolved in 200 ml of 5% NH_3 solution by stirring at 60°C overnight. Ammonia driven off by stirring at 60°C in an open vessel, any water lost by evaporation being replaced. This gave a
20 slightly cloudy to water-clear dispersion.

D) Preparation of coating solutions for cotton

Solution C) was acidified with acetic acid to a
25 slightly acidic pH (3-5).

The modified terpolymer from F8H2MA, maleic anhydride and ethylhexyl methacrylate exhibited the following behavior on cotton after room temperature drying:

30

- a sessile water drop slowly (10 min) became completely absorbed in the fabric,
- a mineral oil drop was stable for at least 20 min, did not soak in.

35

The oleophobic/hydrophilic combination had a positive effect on washing behavior. Oily soil adhered very badly and/or was simple to remove: a drop could simply

be shaken off without leaving a residue.

The water-resistant properties of the coating were distinctly improved by annealing (pressing iron:
5 130-160°C, 30 s).

Example: lime soap soil on hard surfaces (tiles)

Lime soap cleaning test: two solutions were prepared,
10 solution I consisted of a solution of 215 g of CaCl_2 in
1 l of water (about 2 mol/l), solution II contained
5-7% by weight of sodium oleate (sodium hydroxide was
first dissolved in water and a stoichiometric amount of
oleic acid was added with stirring). For tests on white
15 tiles or the like, a spatula tip of carbon black was
added per 100 ml of solution II in order that the
staining was easier to see.

The test samples were divided in two halves by a line.
20 One half served as control, while the other half was
appropriately coated or treated with an inventive
solution. After coating with an inventive polymer
solution, the entire (horizontal) sample was uniformly
sprayed first with solution I and directly thereafter
25 uniformly with solution II. A deposit of lime soap
formed on the surface. After waiting for 10 seconds the
samples were briefly placed upright to allow excess
solution to run off. Afterwards, the samples were dried
(at room temperature min 12 h or in a drying cabinet)
30 in a horizontal position.

They were cleaned under running tap water. The samples
were placed in a customary basin and cleaned with a jet
of water impinging centrally on the dividing line from
35 a height of about 40 cm. After 60 s the samples were
removed and the soil removal assessed with reference to
a semiquantitative scale.

--: distinctly less soil removal than control
(untreated surface)

-: less soil removal

0: no difference

5 +: improved cleaning

++: distinctly improved cleaning, distinctly more soil
was removed

10 The polymer modified under B2 was applied from aqueous
solution (a 1% solution was brushed on with a soft hair
brush) and tested as described. The polymer exhibits
distinctly easier cleaning (++) .

Assessment

Sample	Repellency*	Release*
Untreated	5	5
Terpolymer: co-MSA- F8H2MA-EtHexMA	2	3
Terpolymer: co-MSA- F8H2MA-laurylMA	2	3

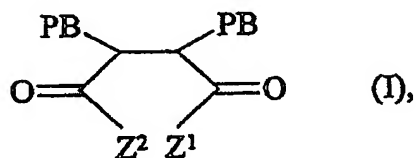
15 * with regard to aqueous or oily soil

Coating with the inventive fluoropolymers makes for
distinctly easier cleaning.

Claims

1. Fluorine-containing copolymer at least comprising a structural element of the general formula I

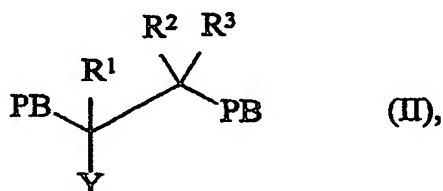
5



wherein PB represents a polymer backbone having continuous covalent C-C bonds, wherein the radicals Z^1 and Z^2 each independently represent $O^{\cdot-}M^+$ or $O^{\cdot-}N^+R_4$, where M represents Li, Na or K and R represents H or a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or a radical of the general formula $-(CH_2-CHR'-O-)_mL$, wherein m represents an integer from 1 to about 20 and L represents H, $CH_2-CHR'-NR'_2$ or $CH_2-CHR'-N^+R'_3$ or R represents an amino sugar such as aminosorbitol, β -D-glucopyranosylamine or β -D-glucosamine, or one of the radicals Z^1 and Z^2 represents $O^{\cdot-}M^+$ or $O^{\cdot-}N^+R_4$ and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X-R''$, wherein X represents O or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or the radicals Z^1 and Z^2 together represent NR'' , or at least Z^1 or at least Z^2 represents $X-R^N$, wherein X represents O, S or NR' , R^N represents a linear or branched alkyl radical having 2 to 25 carbon atoms and at least

one amino group or a cycloalkyl radical having 5 to 25 carbon atoms and at least one amino group, and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X'-R''$, wherein X' represents O, S or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or Z^1 and Z^2 together represent N-R or wherein the two radicals Z^1 and Z^2 together represent $N-R^N$, or two or more identical or different structural elements of the general formula I,

and a structural element of the general formula II



wherein the radicals R^1 to R^3 represent H or a linear or branched alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms, Y represents R or a linear or branched, optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, an optionally fully or partially fluorine-substituted cycloalkyl radical or aryl radical having 6-24 carbon atoms, a radical of the general formula $C(O)OR$, an optionally fully or partially fluorine-substituted alkaryl radical having 7 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted

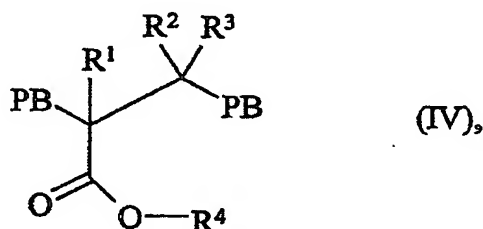
- alkoxyalkaryl radical, or two or more identical or different structural elements of the general formula II and wherein at least one structural element of the general formula I or II in the copolymer comprises a fluorine-substituted radical and at least one structural element of the general formula II comprises a fluorine substituent when the copolymer comprises a structural element of the general formula I wherein Z^1 represents O^-M^+ and Z^2 represents OR , wherein R comprises a fluorine substituent and none of the radicals Z^1 or Z^2 represents $X-R^N$ or the radicals Z^1 and Z^2 together represent $N-R^N$.
2. Copolymer according to claim 1, characterized in that it comprises at least one structural element of the general formula I wherein at least one of the radicals Z^1 or Z^2 represents O^-Na^+ or $O^-NH_4^+$ or $X-R^N$.
3. Copolymer according to claim 1, characterized in that it comprises at least one structural element of the general formula I wherein one of the radicals Z^1 or Z^2 represents $HN-R^4$ and the remaining radical represents O^-Na^+ or $O^-NH_4^+$.
4. Copolymer according to claim 1, characterized in that it comprises at least one structural element of the general formula I wherein the radicals Z^1 and Z^2 together represent NR_4 .
5. Copolymer according to claim 1, characterized in that it comprises a structural element of the general formula I wherein the radicals Z^1 and Z^2 each independently represent O^-M^+ or $O^-N^+R_4$, wherein M represents Li , Na or K and R represents H or a linear alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or a radical of the general formula

5 $-(CH_2-CHR'-O-)_mL$, wherein R' represents H a linear or branched alkyl radical having 1 to 24 carbon atoms, m represents an integer from 1 to about 20 and L represents H, $CH_2-CHR'-NR'_2$ or $CH_2-CHR'-N^+R'_3$ or R represents an amino sugar, or one of the radicals Z^1 and Z^2 represents O^-M^+ or $O^-N^+R_4$ and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X'-R''$, wherein X' represents O or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R or Z^1 and Z^2 together represent NR , and a structural element of the general formula . I wherein Z^1 or Z^2 or both represent $X-R^N$, wherein X represents O, S or NR' , R^N represents a linear or branched alkyl radical having 2 to 25 carbon atoms and at least one amino group or a cycloalkyl radical having 5 to 25 carbon atoms and at least one amino group, and the remaining radical Z^1 or Z^2 represents $X'-R''$, wherein X' represents O, S or NH and R'' represents H, an optionally fully or partially fluorine-substituted linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted saturated or unsaturated mono- or polycyclic cycloalkyl radical having 4 to 24 carbon atoms or an optionally fully or partially fluorine-substituted aryl or hetaryl radical having 6 to 24 carbon atoms or represents R .

6. Copolymer according to any one of claims 1 to 5,

characterized in that it comprises a water solubility of at least 0.1% by weight at 20°C.

7. Copolymer according to any one of claims 1 to 6,
5 characterized in that it comprises at least 10 mol% of structural elements of the general formula I.
8. Copolymer according to any one of claims 1 to 7,
10 characterized in that it comprises at least one structural element of the general formula IV

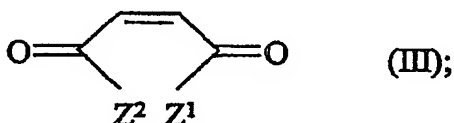


- 15 wherein PB, R¹, R², R³ and R⁴ are each as defined above.
9. Copolymer according to any one of claims 1 to 8,
20 characterized in that it has a molecular weight (M_w) of at least 5000 g/mol.
10. Copolymer according to any one of claims 1 to 9,
25 characterized in that it has a fluorine content of at least 5 mol%.
11. Copolymer according to any one of claims 1 to 10,
characterized in that it comprises a polydispersity of less than 7.
- 30 12. A composition at least comprising a copolymer as per any one of claims 1 to 11.
13. A composition according to claim 12, characterized

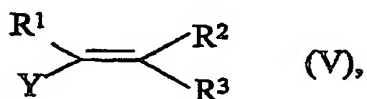
in that it comprises at least 0.1% by weight of the copolymer.

14. A composition according to claim 12 or 13, characterized in that it comprises water.

15. A process for producing a copolymer according to any one of claims 1 to 11, at least one monomer of the general formula III

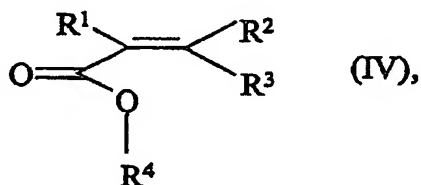


wherein Z^1 and Z^2 are each as defined above, and a monomer of the general formula V



wherein R^1 , R^2 , R^3 and Y are each as defined above, being copolymerized, wherein the compound or compounds of the general formula IV are present in excess during the copolymerization and the compound or compounds of the general formula V are added dropwise during the copolymerization.

16. A process according to claim 15, characterized in that the monomer of the general formula V is a compound of the general formula IV



wherein R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are each as defined above.

- 5 17. The use for surface treatment of a copolymer as per any one of claims 1 to 11 or of a composition as per any one of claims 12 to 14 or of a polymer produced as per either of claims 15 and 16.
- 10 18. A process for surface coating comprising applying a copolymer according to any one of claims 1 to 11 to a surface.
- 15 19. A process according to claim 18, characterized in that the copolymer is applied in a composition according to any one of claims 12 to 14.
- 20 20. A process according to claim 18 or 19, characterized in that the drying is carried out under conditions where the water solubility or water emulsibility of at least one copolymer in the surface coating decreases compared with its original water solubility or water emulsibility.
- 25 21. The use of a fluorocopolymer as per any one of claims 1 to 11 or of a composition according to any one of claims 12 to 14 for treatment of smooth surfaces, of leather, fabrics or webs.
- 30 22. The use according to claim 21, characterized in that the fabric or web comprises at least one manufactured fiber or at least one natural fiber both.
- 35 23. Fabric, web or leather coated with at least one fluorocopolymer according to any one of claims 1 to 11 or with a composition according to any one of claims 12 to 14.